

TARTU ÜLIKOOL
LOODUS- JA TEHNOLOOGIA TEADUSKOND
Keemia Instituut

Eliise Tammekivi
BIS-DI-BENSOFLUOREENÜLIDEENI SÜNTEES
Bakalaureusetöö

Juhendaja: Ott Kekišev, MSc

Tartu 2015

Sisukord

Kasutatud kirjandus	4
Sissejuhatus.....	5
1 Kirjanduse ülevaade.....	6
1.1 Erinevad meetodid alkeenide sünteesiks.....	6
1.1.1 Elimineerimisreaktsioonid	6
1.1.2 Liitumisreaktsioonid	10
1.1.3 Alkeenide metatees	14
1.2 Pingestatud kaksiksidemega alkeenid	15
1.2.1 Meetodeid pingestatud kaksiksidemega alkeenide sünteesiks.....	17
1.2.2 Pingestatud alkeenid reaktsioonides	19
1.2.3 Bis-di-bensofluoreenülideen	20
2 Eksperimentaalne osa.....	22
2.1 Kasutatud kemikaalide füüsikalised konstandid	22
2.2 Kasutatud reagentid ja solvendid	24
2.2.1 Reagentid	24
2.2.2 Solvendid	24
2.3 Kasutatud aparatuur.....	24
2.4 Kolmeetapiline süntees	25
2.4.1 Esimene etapp	26
2.4.2 Teine etapp.....	28
2.4.3 Kolmas etapp	29
2.5 McMurry reaktsioon.....	29

3	Tulemused ja arutelu	31
3.1	Sünteesi tulemused	31
3.2	Esimene etapp	32
3.3	Teine etapp	32
3.4	Kolmas etapp.....	34
3.5	McMurry reaktsioon.....	35
3.6	Analüüs.....	36
	Kokkuvõte.....	37
	Kasutatud kirjandus	38
	Summary	41
	Lisad.....	42
	Lisa 1. Pildid produktidest	42
	Lisa 2. Pildid eraldamistest	43
	Lisa 3. GC-MS kromatogrammid	44
	Lisa 4. TMR spektrid	48
	Lisa 5. IR spektrid.....	52

Kasutatud kirjandus

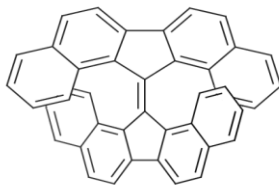
DMSO	dimetüülsulfoksiid
LR	Lawessoni reagent
THF	tetrahüdrofuraan
DME	dimetüüleeter
kat	katalüsaator
Ts-	tosüül-
HOMO	kõrgeim hõivatud molekulorbitaal (<i>highest occupied molecular orbital</i>)
LUMO	madalaim vaba molekulorbitaal (<i>lowest unoccupied molecular orbital</i>)
M	molaarmass
st	sulamistemperatuur
kt	keemistemperatuur
GC	gaasikromatograafia
TMR	tuumamagnetresonants
v	vedelik
TLC	õhukese kihi kromatograafia

Sissejuhatus

Keemiaõpikutes kirjutatakse alkeenide kohta, et kaksiksidet moodustavad süsinikud ja nendega seotud aatomid on kõik ühel tasapinnal. Nende aatomite ja süsinike vahelised nurgad on ligi 120° ja süsinik-süsinik kaksiksideme pikkus on $1,34 \text{ \AA}$. Kaksiksidemega seotud süsinikud on sp^2 -hübridiseerunud ja moodustavad kolm δ -sidet ning nende mittehübridiseerunud p-orbitaalid moodustavad π -sideme [1,2]. Kuid on olemas alkeene, kus kaksiksidet moodustavad süsinikud ei moodusta ühtset tasapinda nendega seotud aatomitega või ei moodusta 120° nurki ning seetõttu on side deformeerunud. Selliseid ühendeid nimetatatakse pingestatud alkeenideks [2].

Pingestatud alkeenide reaktsioonivõime on oluliselt erinev vastavast tasapinnalisest variandist. Seetõttu on need selektiivsed ning nende abil on võimalik viia reaktsioone läbi madalamatel temperatuuridel. Pingestatud kaksiksidemega alkeenidega tegeletakse mitmetes teadusharudes, näiteks orgaanilises, bioorgaanilises kui ka teoreetilises keemias, kus alkeeni erinev reaktsioonivõime ning keemilised omadused annavad põhjust neid eksperimentaalselt ning teoreetiliselt uurida [3].

Käesoleva töö eesmärgiks on anda ülevaade pingestamata ja pingestatud alkeenide sünteesivõimalustest. Eksperimentaalse osa eesmärk oli sünteesida bis-di-bensofluoreenülideen (Joonis 1), mis on suurte asendajate tõttu väga pingestatud. Seepärast arvatakse, et see alkeen võib olla paramagneetiline stabiilne biradikaal. Kuid teoreetilised ja eksperimentaalsed andmed ühendi paramagneetilisuse kohta ei lange kokku ning oletatakse, et suuremad väärtused eksperimentaalsetes mõõtmistes võivad olla põhjustatud ebapuhtustest. Seetõttu on bis-di-bensofluoreenülideeni vaja veel sünteesida, et korrata eksperimentaalseid mõõtmisi, mida viimati viidi läbi aastal 1961 [4].



Joonis 1 Bis-di-bensofluoreenülideen [5]

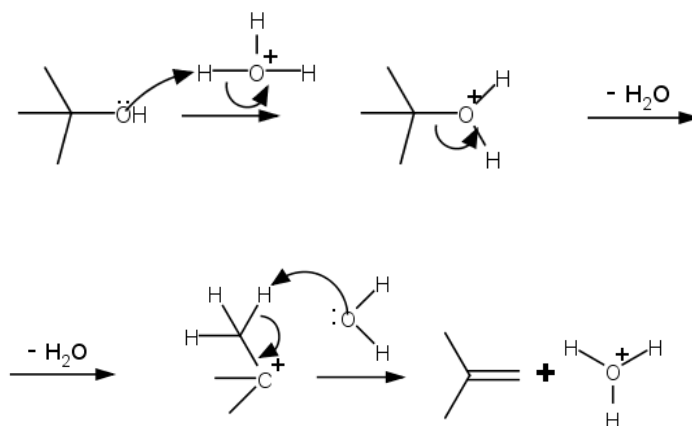
1 Kirjanduse ülevaade

1.1 Erinevad meetodid alkeenide sünteesiks

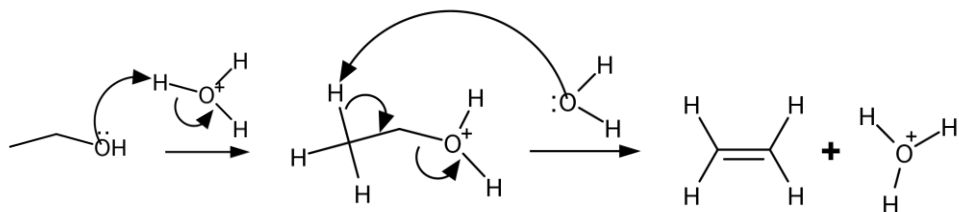
1.1.1 Elimineerimisreaktsioonid

Üks võimalus kaksiksideme moodustamiseks on elimineerimisreaktsioonid. Nendest tuntumad laboris kasutatavad variandid on alkoholide dehüdraatimine, kus kaksikside tekib vee elimineerumisega, ja alküülhaliidide dehüdrohalogeenimine, kus vee asemel elimineerub vesinikhalogeniid [6].

Alkoholide dehüdraatimine toimub happekatalüütiliselt tavaliselt kolmes etapis. Esimeses etapis protoneeritakse alkoholi hüdroksüülrühm ja teises etapis dissotsieerub ühend karbokatiooniks ja veeks. Edasi tekib alkeen kergelt, kuna karbokatioon on tugev hape ning annab Brønsted'i happena oma α -vesiniku ära veele, mis on piisavalt aluseline. Dehüdraatimine võib toimuda kas E1 (Joonis 2) või E2 mehhanismi (Joonis 3) järgi. Sekundaarsete ja tertsiaarsete alkoholide puhul on kiirust limiteerivaks etapiks monomolekulaarne elimineerimine ehk dehüdraatimine toimub E1 mehhanismi järgi. Primaarsete alkoholide puhul karbokatiooni ei teki ja kogu reaktsioon on bimolekulaarne elimineerumine ehk toimub E2 mehhanismi järgi [6].



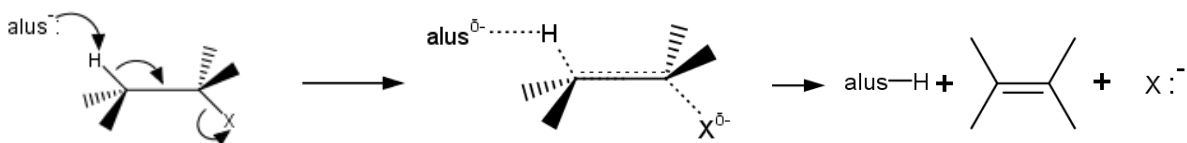
Joonis 2 Alkoholi dehüdraatimine E1-mehhanismi järgi [6]



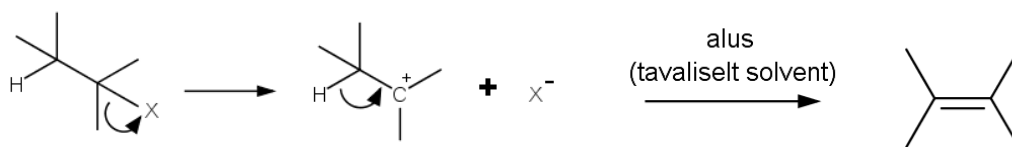
Joonis 3 Alkoholi dehüdraatimine E2-mehhanismi järgi [6]

Alkohole saab veel dehüdraatida kõrgel temperatuuril näiteks metallioksiidide (Al_2O_3 , Cr_2O_3 , WO_3) juuresolekul, kui lähteainet on võimalik aurustada. Seda meetodit nimetatakse pürolüüsiks ning eelistatakse mõnikord happekatalüütilisele, kuna kõrvalprodukte on vähem. Pürolüüsiga on võimalik dehüdraatida ka karboksüülhappeid keteenideks ning mõningaid eetreid lõhestada alkeenideks [7].

Lahkuvaks kõrvalaatomiga seotud elektronegatiivseks rühmaks võib olla ka halogeen. Alküülhaliidide dehüdrohalogeenimine võib toimuda E2 ehk üheetapilise bimolekulaarse reaktsioonina (Joonis 4), kui kasutatakse tugevaid aluseid (näiteks $\text{NaOCH}_2\text{CH}_3$). Tekib siirdeolek, kus korraga seob alus vesiniku, süsinik-vesinik ja süsinik-halogeen sidemed on katkemas ning on moodustumas süsinike vahele π -side. Reaktsiooni kiirus sõltub suuresti halogeenist: parimaks lahkuvaks rühmaks on halogeen, mis moodustab kõige nõrgema süsinik-halogeen sideme. Sellest järeldades saab kiireima dehüdrohalogeenimise siis, kui halogeeniks on jood. Teine võimalus on E1 elimineerumine (Joonis 5), kus alustuseks katkeb süsinik-halogeen side ja tekib karbokatioon, mis seejärel deprotoneeritakse. Selline dehüdrohalogeenimine toimub kas nõrga aluse juuresolekul või madalatel kontsentratsioonidel [6].

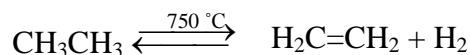


Joonis 4 Dehüdrohalogeenimine E2-mehhanismi järgi [6]



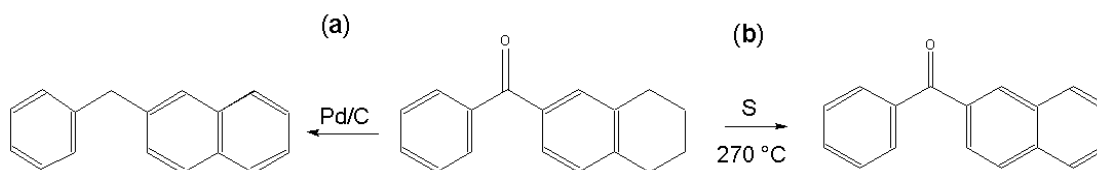
Joonis 5 Dehüdrohalogeenimine E1-mehhanismi järgi [7]

Tööstuslikult on kõrgel temperatuuril (750 °C) võimalik saada etaanist eteeni (Joonis 6) ja propaanist propeenit neid dehüdrogeenides, kus üheks saaduseks on elimineerunud molekulaarne vesinik. Dehüdrogeenimisreaktsioonid toimuvad ka elusorganismides, kuid seal ei saa molekulaarne vesinik tekkida, sest see tarbitakse teistes protsessides enne ära [6].



Joonis 6 Etaani dehüdrogeenimine kõrgel temperatuuril [6]

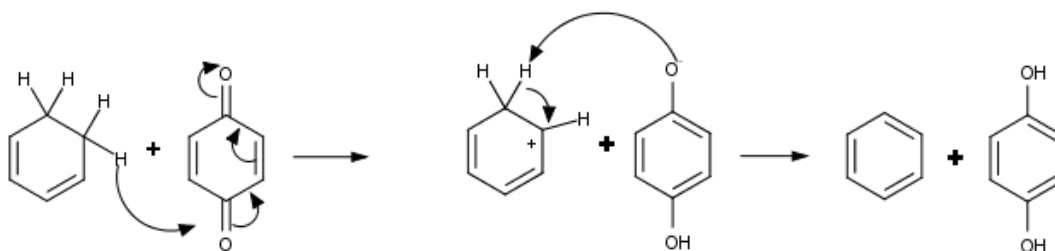
Dehüdrogeenimist viiakse läbi ka tsükliliste aromaatsete ühendite sünteesis, mis toimuvad kõige edukamalt, kui ühendis on juba kaksiksidemeid või kui tsüklil on ühenduses aromaatikaga (Joonis 7). Peamiselt kasutatakse ühte järgnevatest meetoditest. Üheks variandiks on katalüsaatori kasutamine ning reaktsiooni läbiviimine aktiivsöel. Parimad tulemusi on saadud plaatinaga või pallaadiumi abil, kus olenevalt lähteainest lisatakse solventi ning reaktsioon toimub lahusti keemistemperatuuril või kui lähteaine ei lagune solvendita kuumutamisel, siis on enamasti reaktsioonitemperatuurid kõrgemad: umbes 300-340 °C. Seda meetodit saab kasutada ka asendatud tsükliliste süsivesinike aromaatsiks tegemisel. Teiseks reagenti variandiks on väävli või seleeni erinevad molekulaarsed vormid, mis on võimalised liitma endaga kahte elektroni, moodustades H₂S-i või H₂Se-i [8].



Joonis 7 Katalüsaatori (a) või reagenti (b) kasutamisel saadud erinevad dehüdrogeenimisproduktid [8]

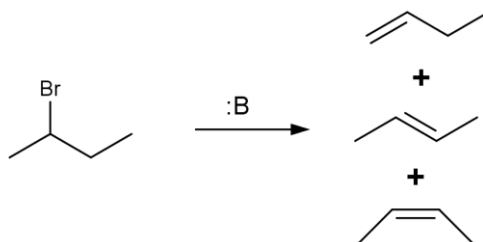
Ka väävli või seleeniga toimuvad reaktsioonid kõrgetel temperatuuridel, väävliga tavaliselt >200 °C ning seleeniga >300 °C. Kolmandaks variandiks on kinoonide redutseerimine

vastavateks hüdrokinoonideks (Joonis 8), mida kasutatakse siis, kui eelnevad tingimused (näiteks vajalik kõrge temperatuur) on liiga karmid lähteainetele või produktidele. Need dehüdrogeenimised viiakse läbi lahusti (näiteks benseen, toluen, klorobenseen) keemistemperatuuril [8].

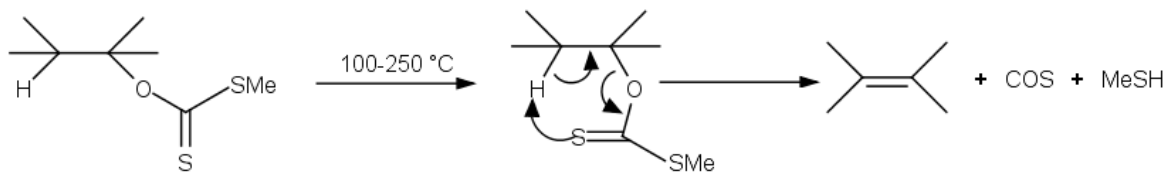


Joonis 8 Dehüdrogeenimine kasutades kinooni redutseerumist [7]

Kuna eelnevad elimineerimisreaktsioonid on tavaliselt mitteselektiivsed ning saadakse produktide segu (Joonis 9), siis on vaja kasutada kindla isomeeri saamiseks spetsiifilisi reagente. Üheks variandiks on Tšugajevi reaktsioon (Joonis 10), kus alkoholi dehüdraatimiseks töödeldakse seda alustuseks NaOH-i ja CS₂-ga, seejärel CH₃I-ga ning saadakse metüülksantaat, mille üks lagunemisprodukt kõrgematel temperatuuridel on alkeen. Vaheetapina tekkib tsükel ja olenevalt lähteainest lahkuva vesiniku asendist saadakse kindel isomeer. Vaja läheb madalamaid temperatuure kui teiste estrite pürolüüsil, mis hoiab ära termilise ratsemisatsiooni. Meetodit kasutatakse ka selliste alkeenide saamiseks, kus ei saa kasutada happelist katalüüsi. Sarnaseid reaktsioone kasutatakse veel mitmeid, kus lahkuvateks rühmadeks on vesinik ja kõrvalaatomiga seotud elektronaktseptoorne rühm. Lähteained valitakse mitmetel erinevatel põhjustel, nagu näiteks selle järgi, millistega saadakse parim saagis või puhtaim produkt [7,9].



Joonis 9 Elimineerimisreaktsioonide mitteselektiivsus aluse (:B) juuresolekul [10]

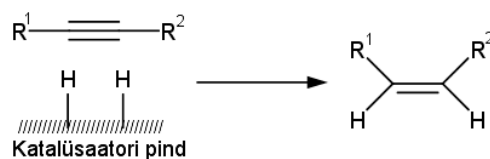


Joonis 10 Metüülksantaadi lagunemine kui Tšugajevi reaktsioon [7]

Kõiki eelnevaid kaksiksideme moodustumise reaktsioone nimetatakse β -elimineerumisteks, kuna kaks lahkuvat rühma pärinevad kõrvuti olevatelt aatomitelt ja see on vajalik kaksiksideme tekkeks. α -elimineerumise puhul lahkuvad mõlemad rühmad ühe ja sama aatomi küljest ning produktiks saadakse karbeen. γ -elimineerumise käigus lahkuvad kaks rühma aatomitelt, mille vahel on üks süsinik ning produktiks saadakse tsükel [7].

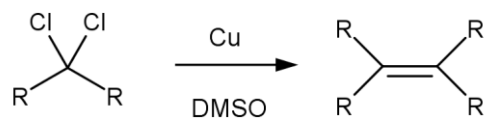
1.1.2 Liitumisreaktsioonid

Peale elimineerimisreaktsioonide on kindlaid alkeeni isomeere võimalik saada ka liitumisreaktsioonide kaudu. Ühe variandina on võimalik redutseerida alküüne alkeenideks. Kuna alkeenid redutseerusid kergelt edasi alkaanideks, siis on vaja kasutada reagenti, mis lõpetab reaktsiooni pärast alkeeni teket. Üheks võimaluseks on Lindlari katalüsaator ehk Pd/CaCO_3 , millele on lisatud mõnda plii ühendit, et aeglustada alkeeni edasist redutseerumist (Joonis 11). Enamasti saadakse puhas (Z)-isomeer, kuna katalüsaatori küljes olevad vesinikud liituvad samaaegselt. Redutseerides alküüni alkeeniks, on võimalik saada ka (E)-isomeeri, kui reagentina kasutada näiteks LiAlH_4 -ja või naatriumit vedelas ammoniaagis. Nii on võimalik saada olenevalt redutseerijast ühest ja samast alküünist mõlemat isomeeri. Harvemini kasutatakse ka nukleofiilide liitumist alküünidele, enamasti butadiüünile [11].



Joonis 11 Alküüni redutseerimine alkeeniks kasutades Lindlari katalüsaatorit [11]

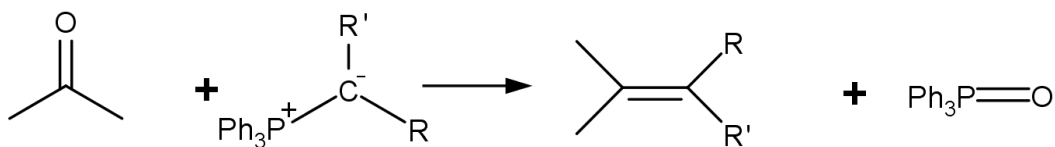
Alkeene on võimalik saada ka kahe molekuli liitumisel, näiteks geminaalsete dikloro-ühendite reaktsioonil pulbrilise vasega (Joonis 12). Teadaolevalt on vask ainuke metall, mille korral liitumine toimub. Selle meetodiga on sünteesi võimalik läbi viia pehmetes tingimustes (näiteks toatemperatuuril) ning reagentid ei pea olema väga kõrge puhtusega. Pulbrilise vase asemel on sünteesis proovitud ka vase sooli (CuCl ja CuBr), mille korral saadi samad produktid, kuid reeglina olid saagised väiksemad. Võimalik on saada ka sümmeetrilisi alkeene, kui lähteaine geminaalse süsinikuga on seotud identsed asendajad [12].



Joonis 12 Alkeeni saamine dikloro-ühendi reaktsioonil vasega [12]

1.1.2.1 Wittigi reaktsioon

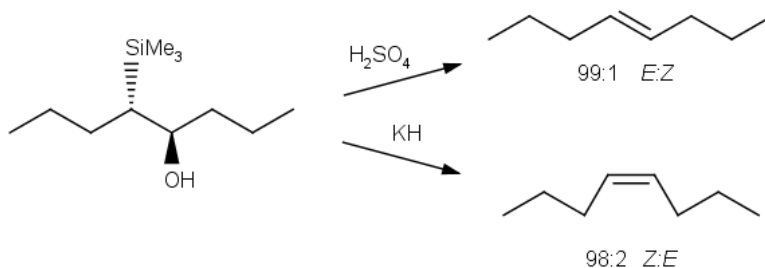
1960. aastatest on tuntud Wittigi reaktsioon (Joonis 13), kus kaksiksade saadakse ketooni või aldehüüdi ning fosfooniumüliidi vahelisel reaktsioonil. Fosfooniumüliid on vaheprodukt, mis valmib *in situ* ning kasutatakse tavaliselt koheselt ära. Seda reaktsiooni peetakse vägagi lihtsaks ja mugavaks ning kasutatakse tihti, kuna see on üheetapiline. Üliidi ning tingimusi varieerides on võimalik ka mõjutada, kas saadakse (Z)- või (E)-isomeer. Reaktsioon toimub tänu tekkiva kõrvalprodukti tugevale fosfor-hapnik kaksiksidemele [13].



Joonis 13 Wittigi reaktsioon [13]

Uurides Wittigi reaktsiooni leiti, et sarnane reaktsioon ketooni või aldehüüdiga toimub ka räni-asendatud karbanioonidega, kuna ränil on fosfori-sarnased omadused. Meetodit hakati nimetama

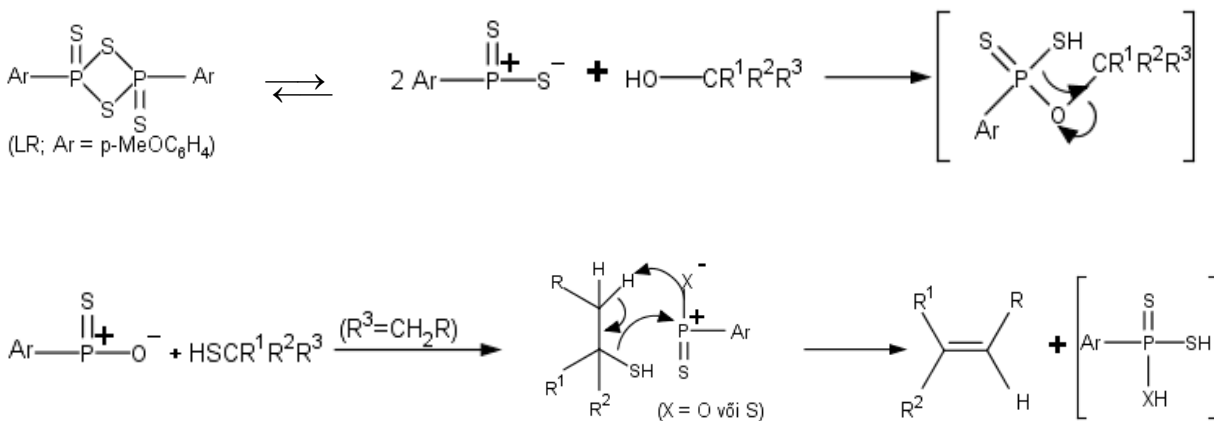
Petersoni reaktsiooniks (Joonis 14) ning selle abil on võimalik saada ühest ühendist peaaegu ainult (E)- või (Z)-isomeeri, olenevalt sellest, kas kasutatakse hapet või alust [11,14].



Joonis 14 Petersoni reaktsiooniga erinevate isomeeride saamine [11]

1.1.2.2 Lawessoni reagenti reaktsioonid

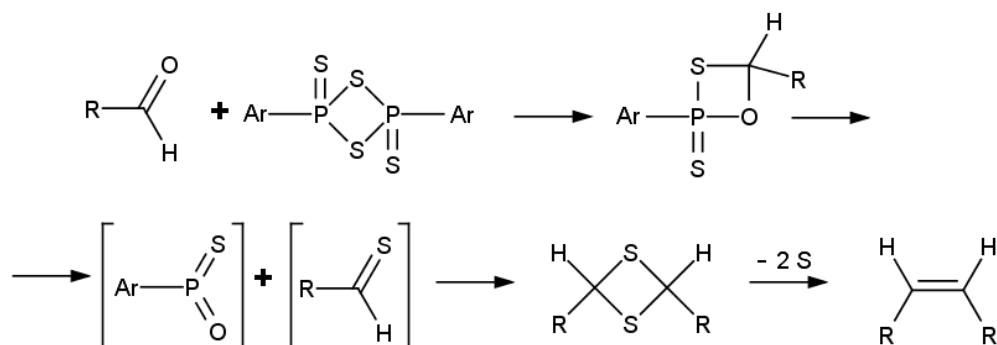
Lawessoni reagenti (LR) kasutatakse tavaliselt tioolide sünteesiks primaarsetest alkoholidest. Kuid kasutades sekundaarseid või tertsiaarseid alkohole, on võimalik saada kõrvalproduktina ka alkeene ehk dehüdrateerimisprodukte, kus tekkinud tiool on vaheühendiks (Joonis 15). Selleks kuumutatakse alkoholi Lawessoni reagentiga solvendi tagasijooksul, et saada tiool, millest seejärel elimineerub H_2S või H_2O [15].



Joonis 15 Alkeeni süntees LR-i abil [15]

Lawessoni reagenti abil on võimalik dimeriseerida ka mõningaid aldehüüde, ketoone, estreid ja amiide, mille käigus hapnik asendatakse väävliga (Joonis 16). Reaktsiooni käigus tekib

ebastabiilne tioaldehüüd, mis iseeneslikult dimeriseerub ditietaaneniiks, millest seejärel väävlid elimineeruvad ja saadakse vastav alkeen [16,17].



Joonis 16 Lawessoni reagentiga aldehüüdi dimeriseerimine [16]

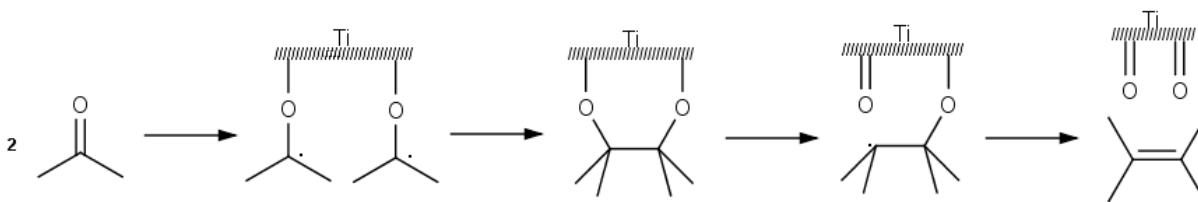
1.1.2.3 McMurry reaktsioon

Veel üks variant kaksiksideme sünteesiks on McMurry reaktsioon, kus madala oksüdatsiooniastmega titaani ühenditega dimeriseeritakse aldehüüde või ketoone alkeenideks. Süsinik-süsinik kaksiksideme tekkimiseks on vaja madala oksüdatsiooniastmega aktiivset titaani (Ti(II) või madalam), mida on võimalik saada näiteks redutseerides ühendeid TiCl_3 või TiCl_4 . Lahusti valik oleneb suuresti valitud redutseerijast. Tavaliselt võetakse keskmiselt solvateeriv lahusti, nagu THF või DME, et lahusti ja titaani osakeste vahel oleksid nõrgad interaktsioonid ning saaks tekkida stabiliseeritud peenosakeste suspensioon [18,19].

Redutseerivateks reagentideks kasutatakse tavaliselt kas mõningaid metalle (Mg, K või Li), metallhüdriide (LiAlH_4), Zn-Cu paari või ainult tsinki. Näiteks kasutades süsteemi TiCl_3/K on võimalik saada väga reaktiivne Ti(0). Kuna kaalium reageerib eksotermiliselt veega, siis võib tekkinud vesinik aga plahvatada. Seepärast on välja töötatud ka ohutum variant, kus titaan(III)kloriidi kuumutatakse mitmeid päevi tagasijooksul DME-s ning seejärel lisatakse segusse Zn-Cu pulber [18,19].

McMurry reaktsioon toimub kahe-etapiliselt. Esimeseks on ketooni või aldehüüdi kinnitumine madala oksüdatsiooniastmega titaaniosakesele, mis on võimeline lisama elektroni

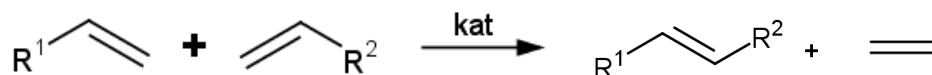
karbonüülrühmale. Tekkinud radikaal dimeriseerub ning karbonüülsete süsinike vahele tekib üksikside. Madala oksüdatsiooniastmega titaaniosakesed on vajalikud aga sellepärast, et neile on iseloomulik siduda endaga järjest mõlemad hapnikud, mistõttu tekib kaksikside karbonüülsete süsinike vahele (Joonis 17). Kui üks lineaarne molekul sisaldab kahte keto-rühma, siis võib toimuda intramolekulaarne reaktsioon ning tekkida tsükloalkeen. McMurry reaktsioon ei ole stereoselektiivne, mistõttu produktide segu sisaldab tavaliselt nii (E)- kui ka (Z)-isomeeri [18,19].



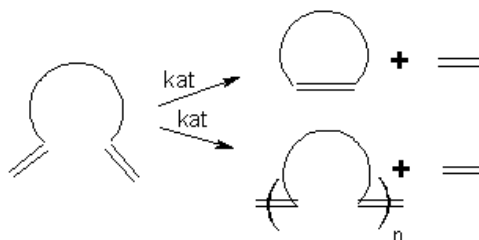
Joonis 17 McMurry reaktsioon titaaniosakese pinnal [18]

1.1.3 Alkeenide metatees

Üks uuem kaksiksideme sünteesimeetodeid on alkeenide metatees, mida kasutatakse tihti näiteks ravimite, parfüümide, õlide ning uute polümeersete materjalide valmistamisel (kaasa arvatud biolagunevad polümeerid). Reaktsiooni lähteaineteks on tavaliselt kaks kaksiksidet sisaldavat ühendit ja katalüsaatori juuresolekul kaksiksidemed lõhutakse, tekib tsükkel ning seejärel kaksiksidemed taastuvad uute asendajatega. Esimesena avastati, et selle meetodiga on võimalik kaksiksidemete asendajaid omavahel vahetada (Joonis 18). Hiljem leiti, et metateesiga saab tsükleid teha ja ka avada nii, et saadakse polümeer (Joonis 19). Tööstuslikult valmistatakse sama mehhanismiga eteenist ja but-2-eenist propeeni, mille saagis on kuni 90% [20].

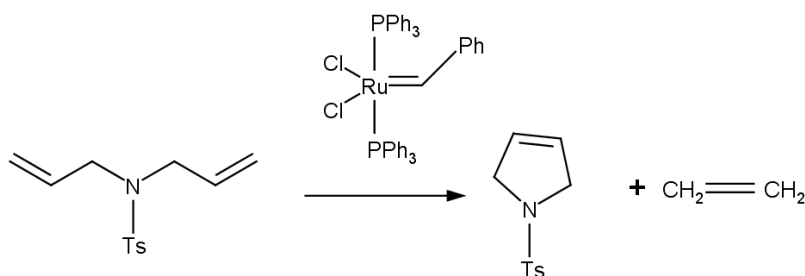


Joonis 18 Metatees, kus kaksiksidemete asendajad vahetuvad [20]



Joonis 19 Tsükli teke ja elementaarlüli polümeriseerumine [20]

Kõige populaarsem metatees orgaanikute seas on terminaalsetest dieenidest tsükli tegemine. Reaktsioon toimumiseks on vaja katalüsaatorit, milleks on tavaliselt mõne metalli kompleks. Tihti kasutatakse Grubbsi katalüsaatorit ehk ruteenium(II)kompleksi, mis reageerib dieeniga ja saadakse kaksiksidet sisaldav tsükel ning eteen (Joonis 20). Nii saab sünteesida näiteks meditsiinis kasutusel olevaid makrotsükleid. Meetodit peetakse oluliseks, sest see võimaldab tekkida uutel süsinik-süsinik sidemetel ja sünteesida suuri tsükleid ning polümeere. Metateesil kulub katalüsaatorit vähe, saagised on suured ja kõrvalprodukte eriti ei teki. Lisaks on võimalik üheetapiliselt läbi viia reaktsioone, mida eelnevalt on tehtud mitmeetapiliselt [11,20].



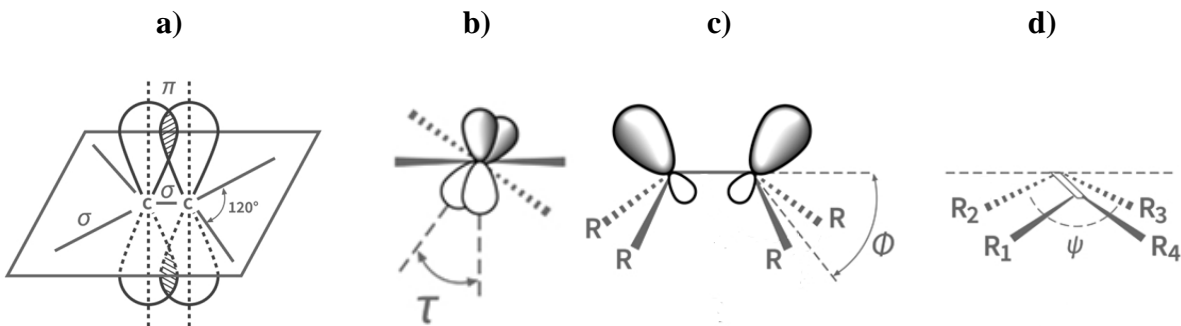
Joonis 20 Alkeenide metateesi võimalik reaktsiooniskeem [11]

1.2 Pingestatud kaksiksidemega alkeenid

Pingestatud alkeenide korral on kaksiksideme pikkus või selle süsinike ja nendega seotud asendajate vahelised nurgad teistsugused võrreldes eteeniga. Kaksikside võib olla pingestatud siis, kui see asub väikses tsükliis või kaksiksideme süsinikel on liiga suured asendajad, mis ei mahu ühele tasapinnale. Veel võib kaksikside olla pingestatud polütsüklilise molekuli sillapealses positsoonis, kus pinge on põhjustatud asendajate asukohtade tõttu. Deformatsioon

võib toimuda tasapinnas kui ka tasapinnast välja. Väikeste tsüklite korral (näiteks tsüklopropeen, tsüklobutadien) on suurimaks pingeallikaks nurkade muutused tasapinnas. Suurte asendajatega ja sillapealsete alkeenide puhul toimub deformatsioon peamiselt tasapinnast välja, mistõttu ei ole kaksikside enam traditsiooniliselt planaarne (Joonis 21a) [2].

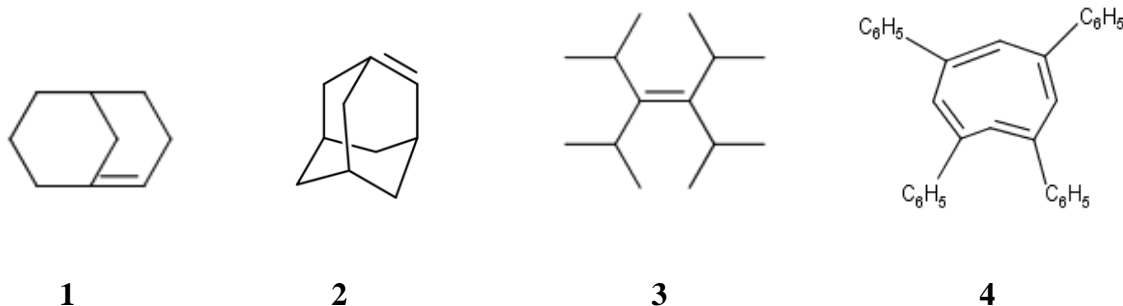
Tasapinnalise deformatsiooni korral on pingestatust võimalik iseloomustada kaksiksideme süsinike ja nendega seotud aatomite vaheliste nurkadega, mis erinevad tavalise alkeeni 120° -st. Tasapinnast välja deformatsiooni puhul aga kasutatakse kolme nurka. Esiteks τ ehk väändumisnurk, mida kasutatakse kõige tihedamini pingestatuse iseloomustamiseks. Väändumisnurk τ on nurk kahte p-orbitaali vahel (Joonis 21b). Teiseks Φ ehk püramidaliseerumisnurk, mis on nurk kaksiksideme pikenduse ja tasapinna vahel, mis koosneb ühest kaksiksideme süsinikust ja sellega seotud asendajatest (Joonis 21c). Kolmandaks ψ ehk klappnurk, mis on nurk kahe tasapinna ehk nõ klapi vahel – üks tasapind koosneb kahest *cis*-asendajast ja nendega seotud kaksiksideme süsinikest ning teine tasapind ülejäänud *cis*-asendajast ja kaksiksidemega seotud süsinikest (Joonis 21d). Tavaliselt on kõrvalekalle planaarsusest väike, aga mõningal juhul võib väändenurk olla isegi kuni 66° [2,21].



Joonis 21 Planaarne kaksikside (a) ja pingestatust iseloomustavad nurgad τ , Φ ning ψ (b-d) [22]

Pingestatud kaksiksideme p-orbitaali kattumine väheneb deformatsiooni tõttu ja side on nõrgem kui planaarsel alkeenil. See suurendab kogu molekuli HOMO energiaväärtust ning langetab LUMO väärtust, mistõttu on HOMO - LUMO erinevus väiksem ja molekul ergastub kergemini. Reaktsiooni aktivatsioonibarjäär on ka väiksem, näiteks Diels-Alder tsükloliitumiste puhul, kus seetõttu saab reaktsioone läbi viia madalamatel temperatuuridel. Pingestatud alkeene sünteesitakse tihti vaheetapiks, kuna need on tavalistest alkeenidest palju reaktiivsemad ning nii on võimalik edasi saada veelgi keerukamaid ühendeid [3]. Kuid nende kõrge reaktsioonivõime

pärast on neist mitmed ka ebastabiilsed ja neid on raske eraldada. Näiteks on suudetud sünteesida ühend **4** (Joonis 22), mille poolestusaeg on 25 °C juures 18 tundi [23].



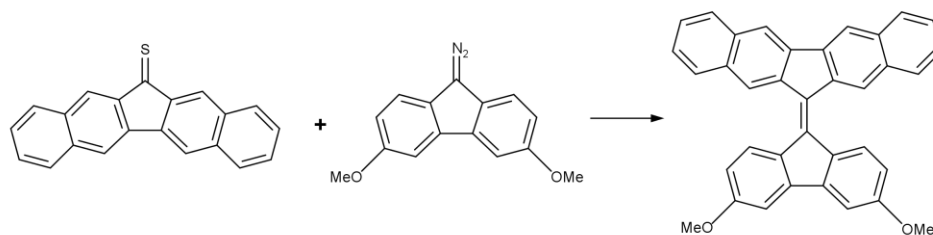
Joonis 22 Pingestatud alkeenide näited, kus kaksikside asub sillapealses asendis (**1,2**) [23], alkeen, mis on pingestatud steerilise efekti tõttu (**3**) [18] ja lühikese poolestusajaga alkeeni näide (**1**) [23]

1.2.1 Meetodeid pingestatud kaksiksidemega alkeenide sünteesiks

Pingestatud alkeenide kaksikside on enamasti pikem kui tavalistel alkeenidel ning seetõttu on need ühendid ebastabiilsed [21]. Seepärast ei sobi kõik alkeenide sünteesi meetodid pingestatud alkeenide valmistamiseks, vaid on vaja mehhanismi, kus eraldub mõne kõrvalreaktsiooni tulemusena küllalt energiat kaksiksideme moodustumiseks [18].

Sünteesideks on kasutatud erinevad meetodeid. Üheks variandiks sobib McMurry reaktsioon, mida kasutati algusaastatel just pingestatud kaksiksidemetega alkeenide sünteesil. Reaktsiooni käigus tekib titaaniosakese ja hapniku vahele väga tugev side ning eraldub palju energiat, mis võimaldab tekkida suure energiaga kaksiksidemel. McMurry meetodiga saab dimeriseerida ketoone või aldehüüde ja nii sünteesida sümmeetrilisi steeriliselt pingestatud alkeene [18].

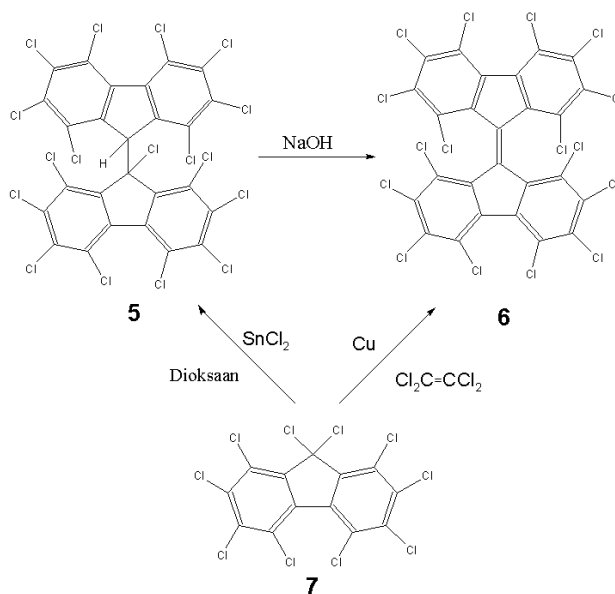
Ebasümmeetrilisi pingestatud ja pingestamata alkeene on võimalik saada Lawessoni reagenti abil. Selleks asendatakse Lawessoni reagentiga reaktsioonil ketooni hapnik väävliga ning lisatakse mõnele diaso-ühendile tihti toatemperatuuril, et hoida ära võimalikud dimeriseerumised, kus tekiks sümmeetriline produkt. Nii on sünteesitud joonisel 23 kujutatud pingestatud alkeen, kus väändumisnurk on 36,5° [24].



Joonis 23 Ebasümmeetrilise pingestatud alkeeni saamine [24]

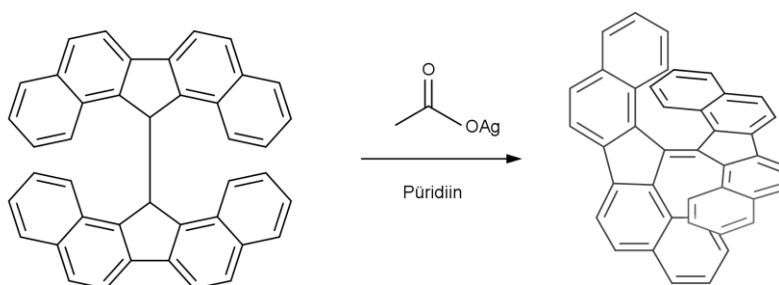
Pingestatud alkeene on saadud ka elimineerimisreaktsioonide abil. Näiteks dehüdrohalogeenides on sünteesitud 2012. aasta andmete põhjal kõige rohkem väändunud kaksiksidemega alkeen **6** (Joonis 24). Alkeeni kaksikside on tugevasti pingestatud, kuna kloor on suur asendaja, nii on sideme pikkus 0,05 Å võrra pikem ja röntgenstruktuuranalüüsi abil leitud väändumisnurk 66°. Kaheetapilise reaktsiooni lähteaineks oli ühend **7**, mida dimeriseeriti tina(II)kloriidiga dioksaani lahuses ning pärast esimese reaktsiooni lõppu dehüdroklooriti ühendit **5** NaOH lahusega ning saadi soovitud pingestatud kaksiksidemega alkeen **6**. Elimineerumine on võimalik, kuna ühendis **5** on ainult üks vesinik ja lisaks on see ka väga happeline [4,25].

Pingestatud alkeene on võimalik sünteesida ka dikloro-ühendite liitumisel reaktsioonil pulbrilise vasega. Nii saadi üheetapiliselt ühend **6**, kuumutades ühendit **7** ja vase pulbrit tetrakloroetüleenis ($\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2$) lahusti keemistemperatuuril (121 °C) või lahustita 280 °C juures. Dikloro-ühendi reaktsiooni vasega kasutati ka bis-di-bensofluoreenülideeni viimases etapis [5,25].



Joonis 24 Heksadekakloro-bis-9,9'-fluorenülideeni (**6**) süntees [25]

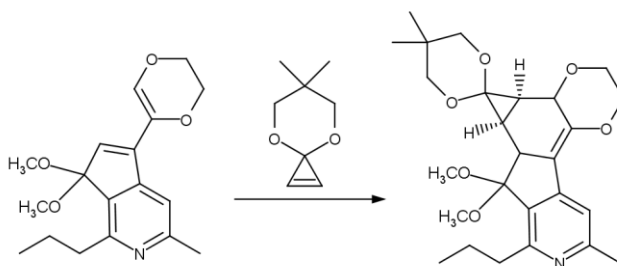
Bis-di-bensofluoreenülideeni, mida sünteesiti käesoleva bakalaureuse töö jaoks, on valmistatud ka üheastmeliselt (Joonis 25). Selle käigus valmistati reaktsioonisegu bis-di-bensofluoreenüülist, hõbeatsetaadist ja püridiinist ning saadud lahust kuumutati kuus tundi lahusti keemisel. Selle reaktsiooni produkti uurimisel selgus esmakordselt, et alkeen võib olla osaliselt paramagneetiline ning stabiilne biradikaal [26].



Joonis 25 Bis-di-bensofluoreenüüli dehüdrogeenimine bis-di-bensofluoreenüülks [26]

1.2.2 Pingestatud alkeenid reaktsioonides

Pingestatud alkeenid on reaktsioonivõimelisemad kui tavalised alkeenid ning nendega saab reaktsioone läbi viia pehmemates tingimustes. Lisaks võimaldab kõrge reaktiivsus teha sünteesi, kus lähteühendid ei talu kõrgeid temperatuure. Väikseid tsükloalkeene kasutatakse Diels-Alderi tsükloliitumises, kuna need käituvad väga reaktiivsete dienofiilidena (Joonis 26). Reagentidena on kasutatud näiteks tsüklopropeeni, tsüklopentadieeni, tetrabromotsüklopropeeni ja tsüklobutadieeni. Pingestatud alkeenide tsükloliitumist, metateesi ja ka osalemist nukleofiilsetes liitumistes kasutatakse mitmete bioorgaaniliste molekulide (antibiootikumid, steroidid, diterpeenid) sünteesis [3].



Joonis 26 Pingestatud alkeeni Diels-Alderi tsükloliitumine [3]

Pingestatud alkeenide abil on võimalik ka modifitseerida biokeemilisi struktuure, näiteks valke ja nukleiinhappeid. Biomolekulide reaktsioonides on vaja madalaid temperatuure (4-37 °C) ja kasutada solvente, mis ei ole toksilised ning kaitsta funktsionaalrühmi, et muutumises osaleks ainult soovitud reaktsioonitsenter. Seepärast sobivad pingestatud alkeenid, sest need on väga selektiivsed ning reageerivad ainult kindlate, nendega komplementaarsete partneritega. Pingestatud alkeenide kõrge reaktsioonivõime ja selektiivsuse tõttu on võimalik reaktsioone läbi viia elusorganismides, kus on pehmed tingimused, reagenti kontsentratsioon väike ja selektiivsus vajalik [27].

1.2.3 Bis-di-bensofluoreenülideen

Eksperimentaalse osa eesmärgiks oli sünteesida üks pingestatud alkeen – bis-di-bensofluoreenülideen, mis on deformeerunud suurte asendajate tõttu. Alkeen esineb nii singletses olekus, kus kõik elektronid on paardunud, kui ka tripletises olekus, kus on kaks paardumata elektroni. Arvutuslikult on leitud kahe konformatsiooni energiatega vaheks 3,4 kcal/mol, mis on madalaim väärtus uuritud alkeenide seas (näiteks eteenil 61,9 kcal/mol). Kuna singlett-triplett energiatega erinevus on nii väike, siis arvatakse, et mõlemad olekud eksisteerivad termilises tasakaalus ning et tripletne olek on stabiilne. Väike energiatega vahe on arvatavasti põhjustatud sellest, et singletne olek on steerilise pingestatuse pärast destabiliseeritud ehk selle konformatsiooni energia on kõrgem kui pingestamata alkeenil. Samas on tripletne olek stabiliseeritud vabade elektronide delokalisatsiooniga aromaatses tuumades ja on võimalikud 24 resonantspiirstruktuuri, mistõttu on tripletse oleku energia madalam kui pingestamata alkeenil [4].

Singletses olekus on bis-di-bensofluoreenülideeni väändumisnurgaks röntgenstruktuuranalüüsiga leitud 50-53° ja kaksiksideme pikkuseks 1,408-1,409 Å. Tripletises olekus on aga ainult arvutuslikult leitud väändumisnurgaks 90° ja sideme pikkuseks 1,470 Å, kuid kuna singletse oleku eksperimentaalsed ja arvutuslikud tulemused langevad kokku, siis peetakse arvutuslikku meetodit sobivaks bis-di-bensofluoreenülideeni struktuuri uurimiseks [4].

Tripletses olekus lõhutakse süsinik-süsinik kaksikside ja alles jääb üksikside ning biradikaal [4]. Franzen ja Joscheck väitsid aastal 1961, et bis-di-bensofluoreenülideen on tripletses olekus stabiilne biradikaal, mis esineb paramagneetilise vormina. Tavaliselt alkeenid tripletses olekus dimeriseerusid spontaanselt, kuid bis-di-bensofluoreenülideeni väärdunud kaksikside on tripletses olekus stabiilne steerilise takistuse tõttu. Paramagneetilisust tõestasid nad, mõõtes toatemperatuuril alkeeni molaarse paramagneetilise vastuvõtlikkuse tolueenis ja said tulemuseks, et 4% ühendist on paramagneetilises vormis ning elektroni paramagnetresonantsspektroskoopia abil leiti, et 6% tahkisest on paramagneetiline. Lisaks sellele leiti, et alkeen käitub teiste radikaalreaktsioonide inhibiitorina, näiteks takistab bensaldehüüdi iseeneslikku oksüdeerumist ja stüreeni polümerisatsiooni [4,26].

Kuid neid tulemusi ei ole suudetud korrata ei Franzen ja Joschecki ega teiste eksperimentaatorite poolt. Arvutuslikult on 2012. aastal leitud, et paramagneetilises olekus on 1% ainest, mis ei lange kokku eksperimentaalsete 1961. aastal saadud 4 ja 6 protsendiga. Kaheldakse nii arvutuslikus kui ka eksperimentaalses meetodis, kus suurem tripletse oleku protsent võis olla põhjustatud paramagneetilisest ebapuhtusest. Seepärast on veel vaja uurida ühendi paramagneetilisi omadusi ning saada informatsiooni, kas aine on tripletses olekus stabiilne 1,2-biradikaal [4].

2 Eksperimentaalne osa

2.1 Kasutatud kemikaalide füüsikalised konstandid

Tabel 1 Füüsikalised konstandid

Nimetus (CAS nr)	M (g/mol)	st (°C)	kt (°C)	Tihedus (g/cm ³)	Viide
1-Tsüanonaftaleen (86-53-3)	153,18	37,5	299	1,108	[28]
1-Bromonaftaleen (90-11-9)	207,07	-1,8	281	1,479	[28]
Di-1-naftüülketoon (605-78-7)	282,34	136,5	235	–	[28]
13,13-dikloro- dibensofluoreen (871884-49-0)	335,23	256-258	–	–	[5]
Bis-di-benso- fluoreenülideen (15433-04-2)	528,64	345-348	–	–	[26]
Magneesium (Mg) (7439-95-4)	24,31	650	1090	1,74	[28]
Jood (I₂) (7553-56-2)	253,81	113,7	184,4	4,933	[28]
Ammoniumkloriid (NH₄Cl) (12125-02-9)	53,49	520*	338**	1,519	[28]
Fosfor(V)kloriid (PCl₅) (10026-13-8)	208,24	167	160**	2,1	[28]
Vask (Cu) (7440-50-8)	63,55	1084,6	2562	8,96	[28]
Naatrium (Na) (7440-23-5)	22,99	97,72	883	0,97	[28]
Kaalium (K) (7440-09-7)	39,098	63,38	759	0,89	[28]

Bensofenoon (119-61-9)	182,22	47,8	305,4	-	[28]
Titaan(III)kloriid (TiCl₃) (7705-07-9)	154,23	425*	-	2,64	[28]
Titaan(IV)kloriid (TiCl₄) (7550-45-0)	189,68	-25	136,5	1,73	[28]
Fosforüülkloriid (POCl₃) (10025-87-3)	153,33	1	105,5	1,645	[28]
Dietüüleeter (60-29-7)	74,12	-116,3	34,5	0,7138	[28]
Atsetoon (67-64-1)	58,08	-94,8	56,0	0,7899	[28]
Vesinikkloriid (7647-01-0)	36,46	-114,18	-85	-	[28]
Etanool (64-17-5)	46,07	-114,1	78,2	0,7893	[28]
Etaanhape (64-19-7)	60,05	16,6	117,9	1,0492	[28]
Tetrahüdrofuraan (696-59-3)	72,11	-108,3	65	0,8892	[28]
Benseen (71-43-2)	78,11	5,5	80	0,8765	[28]
Heksaan (110-54-3)	86,18	-95,3	68,7	0,6548	[28]
Kloroform (67-66-3)	119,38	-63,5	61,7	1,4832	[28]
Tolueen (108-88-3)	92,14	-94,9	110,6	0,8669	[28]
Etüülatsetaat (141-78-6)	88,11	-83,6	77,1	0,9003	[28]

*- laguneb vastaval temperatuuril

** - sublimeerub vastaval temperatuuril

2.2 Kasutatud reagentid ja solvendid

2.2.1 Reagentid

Eksperimentaalses osas kasutatavatest reagentidest olid 1-tsüanonaftaleen (LOT #S33364V, puhtusaste 98%), 1-bromonaftaleen (LOT #BCBH2409V, 97%), PCl_5 (LOT #BCBN9020V, $\geq 98\%$), vase pulber (LOT #06718AHV; 99,5%), TiCl_4 (LOT #BCBN8342V; 99,9%) ja magneesiumi laastud pärit firmast Sigma-Aldrich. Kuivatamiseks kasutatud MgSO_4 (99,2%) oli firmast Lach:ner ja POCl_3 ($\geq 98,0\%$) firmast Fluka. Reahimist pärinesid NH_4Cl (99,5%) ja bensofenoon ning firmast Merck I_2 ($\geq 99,5\%$). Naatriumit ja kaaliumit säilitati õli all ning sünteesis kasutati oksüdeerumata osi.

2.2.2 Solvendid

Kasutatud solventidest pärinesid firmast Sigma-Aldrich dietüüleeter ($\geq 99,5\%$) ja heksaan ($\geq 95\%$). Firmast Lach:ner pärinesid atsetoon ($\geq 99,0\%$) ning kontsentreeritud HCl (35%). Tolupeen (99,5%) oli Reahimist ja TMR mõõtmiste jaoks kasutatud kloroform (99,8%) firmast Deutero. Etanool ja benseen olid destilleeritud naatriumi tükkidelt. THF (HPLC Grade) pärines firmast Rathburn ja kuivatati enne kasutamist. Selleks lisati THF-le ettevaatlikult naatriumi tükikesi, kuivatajana MgSO_4 ja indikaatorina bensofenooni ning jäeti ööseks seisma. Värvitu lahus värvus siniseks ja THF dekanteeriti tahkelt osalt. See destilleeriti $66\text{ }^\circ\text{C}$ juures uute naatriumi tükkide pealt.

2.3 Kasutatud aparatuur

Gaasikromatograafia kromatogrammid saadi HP-5ms-iga, mille kolonni raadius on 0,25 mm, pikkus 30 m ja statsionaarse faasi paksus 0,25 μm . Kolonn oli mittepolaarne ((5% fenüül-)

metüülpolüsiloksaan), transportgaasina kasutati heelium 6.0 ja detekteerimiseks massispektromeetrilist detektorit. Kasutati erinevad temperatuuriprogramme ja igal analüüsil süstiti 0,5 µl proovi.

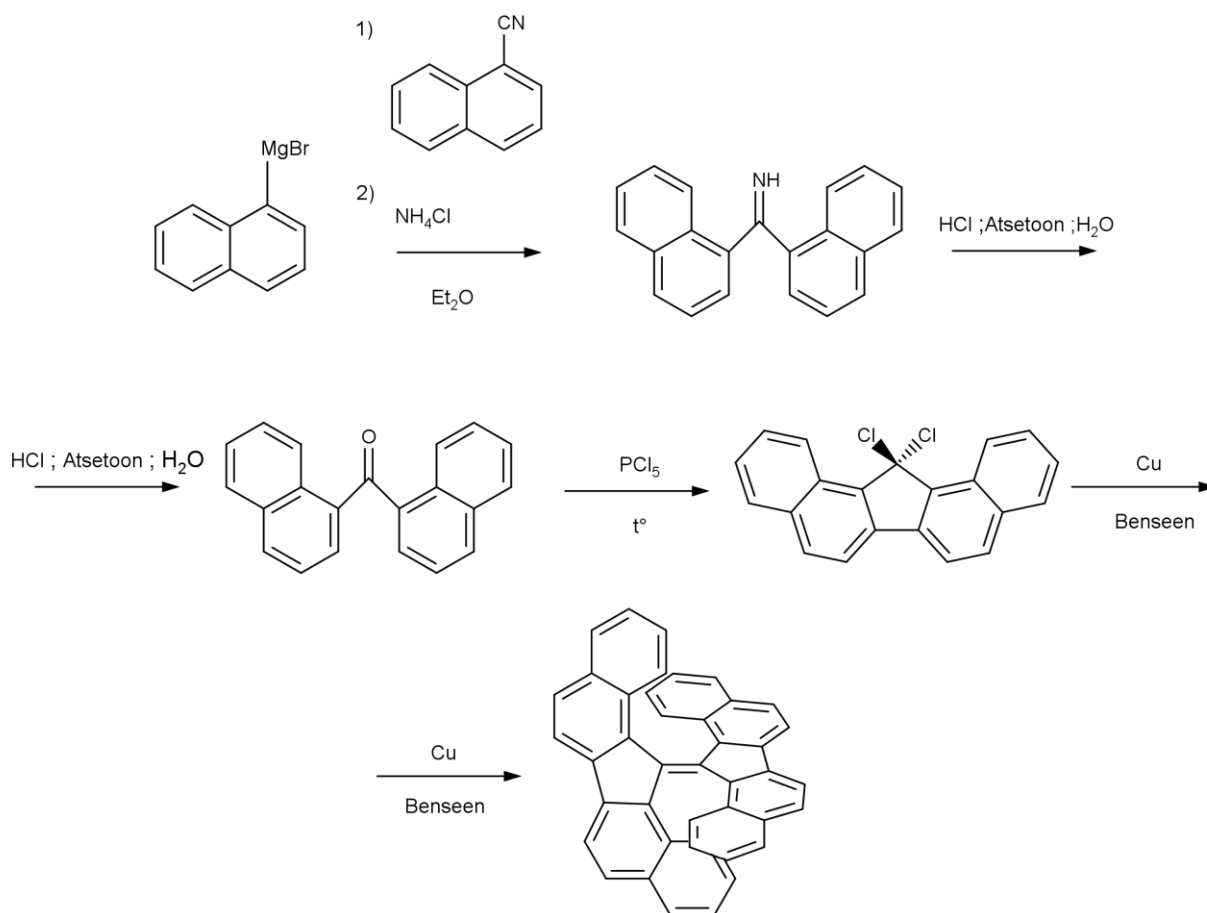
Sulamistemperatuurid tehti kindlaks Stuart SMP10 sulamistemperatuuri määrajaga.

Infrapunaspektrid mõõdeti Perkin-Elmer Spectrum BXII FTIR spektromeetriga, mis oli varustatud Interspectrumi tsinkseleniidkristallist ATR-seadmega.

TMR spektrid saadi spektromeeter Bruker Avance III HD-ga, kus sagedusel 700 MHz mõõdeti ^1H TMR spektrid ja sagedusel 176 MHz ^{13}C spektrid. Di-1-naftüülketooni TMR spektrid saadi TMR Bruker AC 200P masinaga, kus sagedusel 200 MHz mõõdeti ^1H TMR spektrid ja sagedusel 50 MHz ^{13}C spektrid. Solvendina kasutati deutereeritud kloroformi (99,8%).

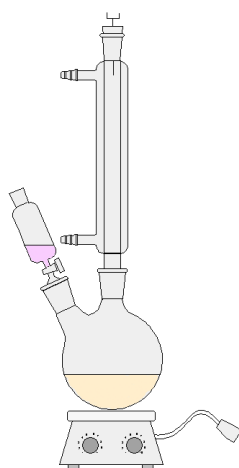
2.4 Kolmeetapiline süntees

Eksperimentaalses osas viidi bis-di-bensofluoreenülideeni süntees peamiselt läbi kolmeetapilise meetodiga, mis on kujutatud Joonisel 27. Esimesena teostati Grignardi reaktsioon magneesium, 1-bromonaftaleeni ja 1-tsüanonaftaleeniga, mis seejärel lagundati NH_4Cl -ga imiiniks. Saadud imiin hüdrolyüsiti 24 tunni jooksul di-1-naftüülketooniks. Teises etapis klooriti ketoon fosforpentakloriidiga ja viimaseks etapiks oli alkeeni saamine, redutseerides ning dimeriseerides 13,13-dikloro-dibensofluoreeni vasega [5].



Joonis 27 Bis-di-bensofluoreenülideeni süntees [5]

2.4.1 Esimene etapp

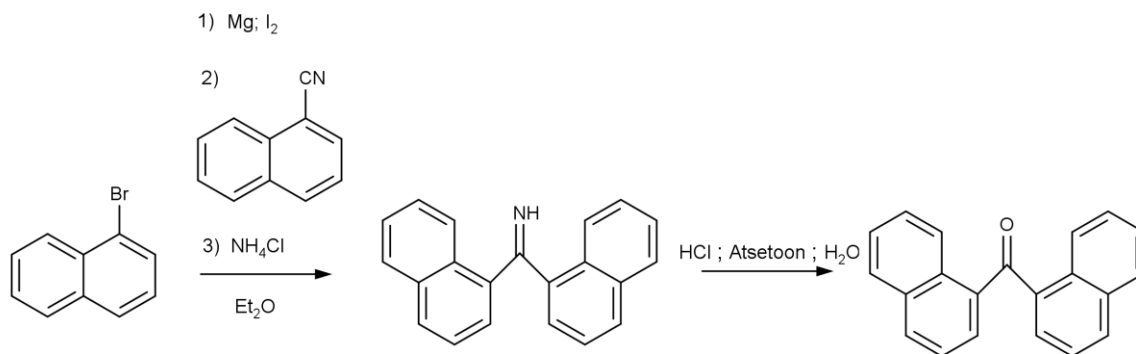


Joonis 28 Esimese etapi sünteesiaparatuur

Sünteesiaparatuur (Joonis 28) koosnes 100 ml-st kahekaelalisest ümarkolvist, vesijahutist ning glütserooliga täidetud vannist. Naftüülmagneesiumbromiidi valmistamiseks viidi ümarkolbi 1,18 g magneesiumit (49 mmool) ja paar joodikristalli. Magneesiumi aktiveerimiseks kolb suleti ja kuumutati pliidi kohal, kuni eraldusid violetsed joodiaurud. Lisati 30 ml dietüületrit, jahuti, glütserooliga täidetud vann ja süsteemist juhiti läbi argooni. Teisest kaelast lisati tilklehtri abil 20 ml dietüületri ja 11,17 g 1-bromonaftaleeni (53 mmool) segu 1 tunni jooksul ning oodati umbes 1 tund, kuni kogu magneesium oli lahusesse läinud. Joodiaurude värvus kadus ja lahus läks 1-bromonaftaleeni lisamisel pruuniks. Seejärel lisati tugeval solvendi tagasijooksul tilklehtri abil 20 ml dietüületri ja 5,04 g 1-tsüanonaftaleeni (33 mmool) segu 2 tunni jooksul. Lisamisel hakkas tekkima valge sade ning segamine jätkus 8 tundi aeglasemal tagasijooksul [5].

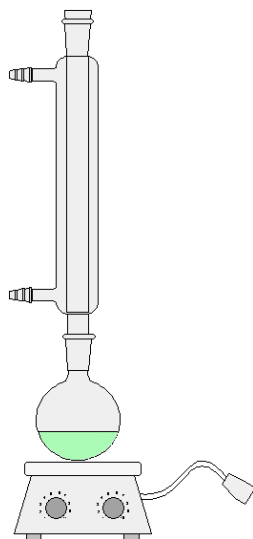
Reaktsioonisegul lasti jahtuda toatemperatuurini. Valgelt sademelt dekanteeriti eetrikiht ja sade lagundati 80 ml NH_4Cl küllastunud vesilahuse ning jääga. Saadud lahust ekstraheeriti 250 ml-ses jaotuslehtis 3 korda 25 ml-i dietüületriga. Orgaaniline kiht eraldati ning solvent eemaldati rotaatoraurutiga. Seejärel viidi ümarkolbi segu 22 ml destilleeritud veest, 11 ml atsetoonist ja 7 ml kontsentreeritud vesinikkloriidhapest, et hüdrolüüsida di-1-naftüülamiin di-1-naftüülketooniks. Lisati jahuti ja reaktsioon kestis 24 tundi mõõdukal tagasijooksul [5].

Pärast reaktsioonisegu jahtumist toatemperatuurini eemaldati solvent rotaatoraurutiga. Saadud pruuni graanuljast produkti pesti klaasfiltril destilleeritud veega ja ümberkristalliti etanoolis, kus lahustumisel tekkis kaks kihti. Alumine õlijas kiht eraldati ning pärast sadenemist ümberkristalliti ketoon järjest äädikhappes, etanoolis ja viimasena kaks korda dietüületris (Joonis 29) [5].



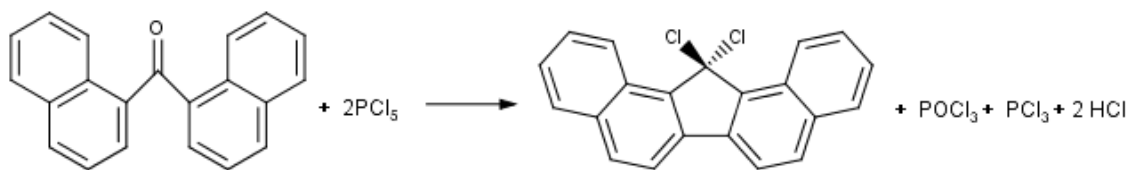
Joonis 29 Grignardi ja ketooni sünteesiskeem [5]

2.4.2 Teine etapp



Joonis 30 Sünteesiaparatuur teisele ja kolmandale etapile

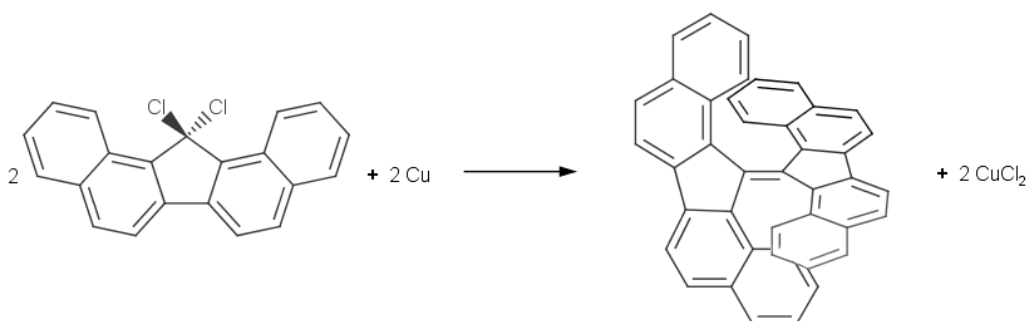
Sünteesiaparatuur (Joonis 30) koosnes 10 ml ümarkolvist, vesijahutist ning glütserooliga täidetud vannist. Kogu sünteesi jooksul jälgiti, et glütserooli temperatuur oleks vahemikus 145-155 °C. 2 g di-1-naftüülketooni (7 mmool) ja 2,6 g PCl_5 (13 mmool) uhmerdati koos peeneks kollaseks pulbriks ning viidi ümarkolbi. Tahke reaktsioonisegu läks kuumutamisel vedelamaks ja tumedamaks. Reaktsioon kestis 5 tundi tagasijooksul ja jahtudes toatemperatuurini tahkistus see uuesti. Puhastamiseks pesti tahkist väikse koguse veega ning ümberkristalliti kaks korda benseenis (Joonis 31) [5].



Joonis 31 Teise etapi sünteesiskeem [5]

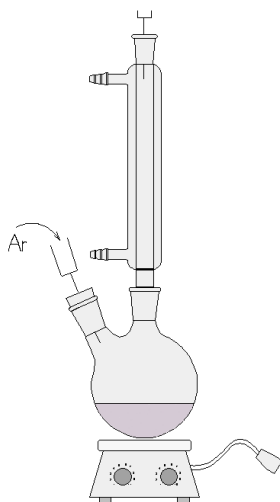
2.4.3 Kolmas etapp

Sünteesiaparatuur (Joonis 30) koosnes 10 ml ümarkolvist, jahutist ja glütserooliga täidetud vannist. Ümarkolbi viidi 1,1 g punakas-pruuni vase pulbrit (17 mmool), 0,57 g 13,13-dikloro-dibensofluoreeni (17 mmool) ja 4 ml benseeni. Reaktsioon kestis 8 tundi tagasijooksul ning segamise alguses tekkinud roheline värvus süvenes [5]. Pärast jahtumist roteeriti lahusti ja kuna eeskirjas ei olnud meetodit puhastamiseks, siis otsustati saadud roheline tahkis puhastada silikageeliga täidetud kolonnis ning seejärel ümberkristallida toluenis (Joonis 32).



Joonis 32 Kolmanda etapi sünteesiskeem [5]

2.5 McMurry reaktsioon



Joonis 33 McMurry reaktsiooni sünteesiaparatuur

Lisaks kolme-etapilisele sünteesile viidi läbi ka McMurry reaktsioon, mille jaoks lähteaine di-1-naftüülketoon valmistati 4.3.1 peatükis kirjeldatud esimese-etapi eeskirja järgi. Reaktsioonikolbi viidi 20 ml kuiva THF-i ning süsteemist juhiti läbi argooni. Seejärel viidi kolbi 0,33 g TiCl_3 -e (2 mmool) ja ettevaatlikult 0,2 g kaaliumi tükke (5 mmool). Reaktsioonisegu segati ja kuumutati tagasijooksul 1,5 tundi. Pärast jahtumist toatemperatuurini lisati süstla abil kolbi 5 ml THF-s lahustatud 0,11 g di-1-naftüülketooni (0,4 mmool). Lahust kuumutati uuesti ja reaktsioon kestis 19 tundi tagasijooksul (Joonis 33) [22].

Kui reaktsioonisegu oli jahtunud toatemperatuurini, siis lisati lahusele 5 ml etanooli, et eemaldada reageerimata jäänud kaalium ning saadud lahus filtreeriti läbi klaasfiltri. Lahusti roteeriti ja saadi pruunikas-roheline tahkis, mis puhastati silikageeli kolonnis. Voolutina kasutati 1:4 etüülatsetaadi ja petrooleetri segu. Produkti sisaldavad fraktsioonid roteeriti kokku [22].

3 Tulemused ja arutelu

3.1 Sünteesi tulemused

Tabel 2 Kolmeetapilise sünteesi tulemused

Etapi number	Sünteesi number	Lähteaine	Lähteaine kogus (mmol)	Produkt	Kommentaariid	Saagis (%)
1	1	1-tsüanonaftaleen	22	Di-1-naftüülketoon	Magneesiumit ei aktiveeritud	–
1	2	1-tsüanonaftaleen	22	Di-1-naftüülketoon	Magneesium aktiveeriti	18
1	3-6	1-tsüanonaftaleen	22-33	Di-1-naftüülketoon	Muudatused ümberkristallimistes	22-53
2	7-9	Di-1-naftüülketoon	0,8-2	13,13-dikloro-dibensofluoreen		3-8
2	10-13	Di-1-naftüülketoon	1-2	13,13-dikloro-dibensofluoreen	Probleemid ümberkristallimisega või saadi lähteaine	–
2	14	Di-1-naftüülketoon	6	13,13-dikloro-dibensofluoreen	Solvendiks POCl ₃ ning pesti hekseeniga	30
2	15	Di-1-naftüülketoon	6	13,13-dikloro-dibensofluoreen	Solvendiks POCl ₃ ning pesti hekseeniga	–
2	16	Di-1-naftüülketoon	1	13,13-dikloro-dibensofluoreen	Solvendiks CHCl ₃	–
2	17	Di-1-naftüülketoon	1	13,13-dikloro-dibensofluoreen	Topelt kogus PCl ₅ -te	22
3	18	13,13-dikloro-dibensofluoreen	0,1	Bis-di-bensofluoreenülideen	Kasutati vase laaste, 26h	–
3	19	13,13-dikloro-dibensofluoreen	0,2	Bis-di-bensofluoreenülideen	Kasutati vase pulbrit, 8h	–
3	20	Di-bensofluoreenoon	0,2	Bis-di-bensofluoreenülideen	McMurry reaktsioon	–

3.2 Esimene etapp

Esimese etapi läbiviimisel tekkisid probleemid Grignardi valmistamisel. 1-bromonaftaleeni lisati toatemperatuuril olevatele magneesiumi tükikestele ja reaktsioon ei hakanud tööle. Seepärast ei saadud ka sünteesil **1** soovitud ketooni. Järgmisel korral prooviti magneesiumi aktiveerimist joodiga, mis on kirjeldatud peatükis 4.3.1, ja täheldati, et reaktsioon hakkas toimuma. Saadud di-1-naftüülketoon määrati GC ja TMR spektrite põhjal (Lisad 3 ja 4)

Prdukti saagis oli sünteesil **2** 18%. Järgmistel kordadel (**3** kuni **6**) suudeti parandada saagist, kui pärast alkoholis ümberkristallimist eraldati tekkinud kihid, mitte ei oodatud enam kihtide segust välja kristallumist. Nii suudeti viia ketooni saagis kuni 53%-ni.

Saagised ei olnud arvatavasti sellepärast suuremad, et pärast sünteesi pidi puhastamiseks läbi viima kuni viis ümberkristallimist. Ketooni puhtus mõjutas suuresti järgmist etappi ja jõuti järelduseni, et viis korda ümberkristallitud di-1-naftüülketooniga oli võimalik kloorimisel saada õige produkt. Sünteesil **5** oli probleeme eetris ümberkristallimisega, kuna ketoon ei kristallunud välja ka pikemaajalisel külmas hoidmisel.

3.3 Teine etapp

Kloorimise etapis tuli teha kõige rohkem muudatusi. Sünteesid **7** kuni **13** teostati juhendi põhjal, nii et ei kasutatud solventi ja kuumutati tahkete ainete segu. Lahustita segu läks temperatuuri tõustes vedelaks, kuid jahtudes tahkeks mustaks massiks. Kuna kasutatud lähteainete kogused olid vähemalt kümme korda väiksemad kui juhendis, siis ei tekkinud ka reaktsiooni käigus küllalt $\text{POCl}_3\text{-e(v)}$, mis oleks kolbi jäänud ja pärast maha jahtumist reaktsioonisegu vedelal kujul hoidnud. See võib olla üheks põhjuseks, miks sünteeside **7** kuni **13** saagised alla 10% olid. Reaktsiooni toimimist jälgiti TLC plaadi abil.

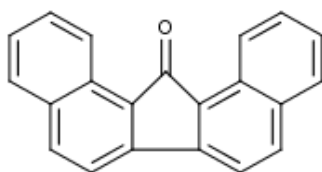
Sünteesides **10** kuni **13** ei saadud klooritud produkti, kuna 13,13-dikloro-dibensofluoreen ei kristallunud benseenist puhastamisel välja või reaktsioon ei läinud lõpuni ning puhastamisel saadi ketoon ehk lähteaine. Seepärast otsustati meetodit muuta. Sünteesides **14** ja **15** lisati

tahkele segule 1,5 ml POCl_3 . Tänu solvendile oli segamine efektiivsem ja reaktsioonisegu jahtudes ei tahkunud see enam. Sünteesil **14** saadi kloreeritud produkt, aga sünteesil **15** saadi pärast puhastamist lähteaine. Reaktsiooni mittetoimumise põhjused võivad olla PCl_5 -e reageerimine õhuniiskusega, ketooni ebapuhtused või vee sisaldus, kuna PCl_5 on väga tundlik vee suhtes.

Seetõttu leiti, et produkti peaks pesema vee asemel mõne teise solvendiga. Juhendi järgi pidi pärast reaktsiooni lõppu POCl_3 -e, HCl -i ja PCl_3 -e ära destilleerima, kuid sünteesides **7** kuni **13** ei olnud vedelikku, mida saaks aurustada. Seetõttu pesti destilleeritud veega, et eemaldada POCl_3 , HCl ja PCl_3 jäägid reaktsioonisegust. Väikese saagise tõttu leiti, et vesi võib reageerida produkti ja kõrvalproduktidega ehk nii mõjutada 13,13-dikloro-dibensofluoreeni stabiilsust. Seepärast roteeriti sünteesides **14** ja **15** vedel osa ära ning tahket osa pesti vee asemel heksaaniga. Muudetud meetodil oli parem saagis (30%) võrreldes eelnevalt tehtuga (3-8%) ja produkti puhastamine oli ka mugavam.

Sünteesil **16** prooviti kloorimist PCl_5 -ga ka madalamal temperatuuril ($63\text{ }^\circ\text{C}$). Selleks lahustati di-1-naftüülketoon kloroformis ja segamisel lisati aeglaselt PCl_5 -e samuti lahustatuna kloroformis. Reaktsioon kestis 5 tundi solvendi keemisel ning seejärel kloroform roteeriti. Saadud tahkise GC spekter näitas, et segus oli ainult di-1-naftüülketoon. Sellest järeldati, et kloorimisreaktsiooni toimimiseks on vaja kõrget temperatuuri, kus lähteainete segu sulab.

Kuna **14** katset ei suudetud reprodutseerida, siis otsustati muuta PCl_5 -e kogust. Leiti, et kui PCl_5 -e on rohkem, siis ei võiks reaktsiooni toimimise jaoks ühendit piisavalt olla, isegi kui osa sellest veega ära reageerib. Samuti vähendati lahusti (POCl_3) kogust, sest eksperimendi käigus leiti, et väiksemast kogusest piisab lähteainete segu lahusena hoidmiseks. Seetõttu suurendati sünteesis **17** PCl_5 -e kogust kaks korda ning uhmerdatud ainete pulbrile lisati kuumutamisel 1,5 ml asemel umbes viis tilka POCl_3 -e. Pikendati ka reaktsiooni aega, et produktil oleks rohkem aega tekkimiseks. Reaktsioonil lasti toimuda $150\text{ }^\circ\text{C}$ juures 6,5 tundi ja edasi toimiti sama moodi nagu sünteesides **14** kuni **16**. Saadud kollasele tahkisele tehti GC analüüs (Lisa 3) ning leiti, et peamise produktina oli tekkinud ketoon, kus oli tekkinud lisaside kahe süsiniku vahele (Joonis 34).



Joonis 34 Di-bensofluorenoon

3.4 Kolmas etapp

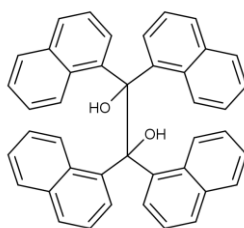
Sünteesil **18** filtreeriti reaktsioonisegust vase laastud välja ning saadud roheline lahus roteeriti. Kolbi jäi väike kogus tahkist, millele mõõdeti TMR spkter. Selle põhjal saab öelda, et produktiks ei olnud bis-di-bensofluoreenülideen ning tõenäoliselt oli selle põhjuseks eelnevalt sünteesitud 13,13-dikloro-dibensofluoreeni ebapuhtus või vase laastude kasutamine vase pulbri asemel.

Sünteesil **19** oli lahusel tumedam roheline värvus ja pärast reaktsiooni ei olnud võimalik midagi roteerida. Kuna puhastamise kohta kirjanduses infot ei olnud, siis otsustati teha silikageeliga täidetud kolonn, arvatav alkeen lahustati petrooleetris ja voolutina kasutati alguses samuti petrooleetrit ning seejärel dietüületrit, kuna kolonnis paistis olevat veel ainet. Roteeriti esimesed fraktsioonid, kus petrooleetriga oli elueeritud ühesuguse retentsioonijaga ühend. Saadud tahkis lahustati kloroformis ning mõõdeti TMR spekter, kuid spekter polnud interpreteeritav ning ei olnud võimalik ühendit määrata.

Ülejäänud fraktsioonid, mis olid kolonnist elueeritud dietüüleetriga, samuti roteeriti. Saadud tahkis otsustati ümberkristallida tolueenis, kuna kirjandusest leiti, et nii on teistsuguses sünteesis bis-di-bensofluoreenülideeni puhastatud [26]. Saadi punakas-pruun sade ning tumeroheline filtraat. Punakas-pruun sade ei lahustunud dietüüleetris ega petrooleetris, kuid kui tumerohelisele lahusele lisati petrooleetrit, siis sadenes välja roheline sade ning lahus läks kollaseks. Kolonnis olev silikageel jäi aga pärast elueerimist nii petrooleetriga kui ka dietüüleetriga violetseks ning seepärast otsustati silikageeli kuumutada tolueenis. Violetne värvus kadus aga roteerides tolueeni ei jäänud kolbi midagi alles.

3.5 McMurry reaktsioon

Kolme-etapilise sünteesimeetodi keerukuse tõttu otsustati proovida ka McMurry reaktsiooni, kuna sellega on valmistatud mitmeid steeriliselt pingestatud alkeene. Loodeti, et McMurry reaktsiooni redutseeriv keskkond tekitab naftaleenide vahele ka vajaliku ristsideme. Peatükis 2.4.4 kirjeldatud sünteesil saadi kolonnis puhastamisel üks produkt, millele mõõdeti TMR spekter (Lisa 4). Kõige tõenäolisemalt oli see ühend, kus ketoon oli dimeriseerunud aga kaksiksidet ei olnud tekkinud ja keto-rühmade asemel olid hüdroksüülrühmad (Joonis 35). Ei tekkinud ka vajalikku silda naftaleenide vahele. Seetõttu leiti, et võib-olla ei ole sellise meetodiga võimalik McMurry reaktsiooni ja ühe sammuga dimeriseerida di-1-naftüülketooni bis-di-bensofluoreenülideeniks.



Joonis 35 Esimese McMurry reaktsiooni produkt

McMurry reaktsioon otsustati veel kord läbi viia kolmanda etapina, kui teise etapi sünteesil **17** saadi peamiseks produktiks bis-di-bensofluorenoon, millel on ristside juba olemas. Niisiis viidi sünteesil **20** reaktsioon läbi TiCl_4 -ja ja kaaliumiga ning otsustati pikendada reaktsiooniaega 19 tunni asemel 42 tunnini. Üleliigse kaaliumi eemaldamiseks lisati lahusele taaskord etanooli, kuid edasi lisati lahusele küllastunud Na_2CO_3 vesilahust, ekstraheeriti 5 korda 15 ml tolueni kogustega ja tumepruun lahus jäeti MgSO_4 -le kuivama. Produktide segule tehtud TLC analüüs (Lisa 2) vihjas, et segus on vähemalt paar produkti, mis fluorestseeruvad UV valguse all. See võiks viidata õige struktuuri ehk bis-di-bensofluoreenülideeni tekkele. Täpsemaid puhastamistingimusi on vaja veel uurida.

3.6 Analüüs

Kolme-etapilise sünteesi viimases etapis saadi reaktsiooni lõppedes roheline tahkis, nagu oli mainitud ka Magidsoni koostatud eeskirjas. Kuid seal ei olnud kirjeldatud puhastamist ning seepärast eeldati, et sünteesi läbiviijad määrasid sulamistemperatuuri saadud produktide segule. See võib olla põhjuseks, miks kirjanduses on antud alkeenile üpriski erinevad sulamistemperatuurid. Magidsoni andmetel sulab bis-di-bensofluoreenülideen temperatuurivahemikus 308-310 °C [5], kuid Franzen ja Joschek väidavad, et vahemik on 345-348 °C [26]. Seetõttu ei ole teada, kas siiani on puhast bis-di-bensofluoreenülideeni saadud. Eksperimentaalses osas määrati sünteesil **19** saadud tahkistele sulamistemperatuurid. Punasel sademel oli sulamisvahemik 200-205 °C ja rohelisel sademel 162-166 °C. Neile tahkisele mõõdeti ka IR spektrid (Lisa 5), mille põhjal saab öelda, et need ei ole samad ained, kuid mõlemad sisaldavad aromaatsust ning karbonüülrühma.

Samuti on kirjanduses erinevat infot bis-di-bensofluoreenülideeni värvuse kohta – Magidson kirjeldas alkeeni tumerohelise pulbrina [5], kuid umbes 30 aastat hiljem kirjutasid Bergmann, Fisher ja Jaffe, et aine on sinise-violetse värvusega [29]. Kui käesolevas töös puhastati kolmanda etapi reaktsioonisegu alustuseks kolonnis, siis oli peale mainitud värvuste lisaks näha veel musta, kollast ja punast (Lisa 2).

Peatükis 3.2.3 kirjutati arvamusest, et bis-di-bensofluoreenülideen on väga pingestatud [4]. Seetõttu on see ka ebastabiilne ning võis puhastamise käigus ära reageerida. Samuti ei teata, millistes solventides ühend lahustub – võimalik, et seepärast ei saadud bis-di-bensofluoreenülideeni sünteesil **19** kolonnist eraldada, kuna produkt ei lahustu petrooleetris või dietüüleetris ning hilisemal õhuga pikaajalisel kokkupuutel või silikageeli kuumutamisel toluenis võis see laguneda.

Arutlemisel leiti, et üks võimalus McMurry sünteesil **20** saadud segu puhastamiseks oleks kasutada preparatiivset plaati. Alustuseks tuleks elueerida voolutiga, millega esimesed kolm täppi liiguvad ja üksteisest eralduvad ning need ühendid plaadilt eemaldada. Seejärel elueerida sama plaati metanooliga, et saaks eraldada produkti, mis eelmise voolutiga ei liikunud.

Bis-di-bensofluoreenülideeni süntees

Eliise Tammekivi

Kokkuvõte

Käesolevas töös toodi ülevaade alkeenide sünteeside võimalustest ja arutleti, milliste reaktsioonidega on võimalik valmistada pingestatud kaksiksidemetega alkeene. Põhjendati, miks on mõned alkeenid pingestatud ja milliseid reaktsioone on tänu sellele võimalik läbi viia pehmematel tingimustel. Kirjandusülevaate põhjal kirjeldati sünteesi eesmärgiks olnud bis-di-bensofluoreenülideeni kui steeriliselt pingestatud alkeeni, mis võib olla stabiilne biradikaali.

Töö käigus viidi läbi kolme-etapiline süntees, kus esimene etapp (Grignardi reaktsiooni abil di-1-naftüülketooni saamine) oli pärast muudatuste tegemist parima saagisega (53%). Viimased kaks etappi olid problemaatilisemad ja vajasis rohkem modifitseerimist. Teise etapi (di-1-naftüülketooni kloorimisel 13,13-dikloro-dibensofluoreeni saamine) saagist suudeti parandada 30%-ni, kuid süntees ei olnud reprodutseeritav. Seepärast optimeeriti tingimusi ning saadi sama produkt, kuigi väiksema saagisega (22%).

Kolmas etapp (13,13-dikloro-dibensofluoreeni redutseerimine ja dimeriseerimine bis-di-bensofluoreenülideeniks) viidi sünteesiprotokoll järgi lõpuni. Kuid eeskirjas ei kirjeldatud tumerohelise reaktsioonisegu puhastamist ja nii otsustati kasutada silikageeliga täidetud kolonni ning seejärel ümberkristallimist. Puhastamisel oli probleeme ühendi lahustumisega ja ühend võis ebastabiilsuse tõttu laguneda. Saadud produktide segu puhastamiseks tuleb veel sobiv meetod leida.

Kuna kirjandusest leitud arvutuslikud ja eksperimentaalsed paramagneetilisuse väärtused ei lange kokku, siis arvatakse, et puhtale bis-di-bensofluoreenülideenile ei ole neid väärtusi eksperimentaalselt määratud. Seepärast on puhastamist vaja veel optimeerida, et saadaks võimalikult puhas produkt mõõtmisteks.

Kasutatud kirjandus

1. Atkins, P.; Jones, L. *Chemical Principles*, 4th ed.; W. H. Freeman and Company: New York, United States, 2008, p. 739.
2. Vazquez, S.; Camps, P. Chemistry of pyramidalized alkenes. *Tetrahedron*. **2005**, 61, 5147-5208.
3. Wilson, M. R.; Taylor, R. E. Strained Alkenes in Natural Product Synthesis. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2013**, 52, 4078-4087.
4. Kanawati, B.; Genest, A.; Schmitt-Kopplin, P.; Lenoir, D. Bis-dibenzo[a.i]fluorenylidene, does it exist as stable 1,2-diradical? *J. Mol. Model.* **2012**, 18, 5089-5095.
5. Magidson, O. I. Closure of the fluorine ring in the di- α -naphthylmethane series. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1925**, 58B, 433-442.
6. Carey, A. F.; Giuliano, R. M. *Organic Chemistry*, 8th ed.; The McGraw-Hill Companies, Inc.: New York, 2011.
7. Smith, M. B.; March, J. *March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure*, 6th ed.; John Wiley & Sons, Inc.: New Jersey, 2007.
8. Fu, P. P.; Harvey, R. G. Dehydrogenation of Polycyclic Hydroaromatic Compounds. *Chem. Rev.* **1978**, 78, 317.
9. DePuy, C. H.; King, R. W. Pyrolytic cis eliminations. *Chem. Rev.* **1960**, 60, 431.
10. Clark, J. *Elimination from Unsymmetric Halogenoalkanes*, <http://www.chemguide.co.uk/mechanisms/elim/elimunsym.html> viimati alla laetud 26.05.2015.
11. Clayden, J.; Greeves, N.; Warren, S. *Organic Chemistry*, 1st ed.; Oxford University Press: Oxford, UK, 2001.

12. Tezuka, Y.; Hashimoto, A.; Ushizaka, K.; Imai, K. Generation and Reactions of Novel Copper Carbenoids through a Stoichiometric Reaction of Copper Metal with *gem*-Dichlorides in Dimethyl Sulfoxide. *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 329-333.
13. Maryanoff, B. E.; Reitz, A. B. The Wittig Olefination Reaction and Modifications Involving Phosphoryl-Stabilized Carbanions. Stereochemistry, Mechanism, and Selected Synthetic Aspects. *Chem. Rev.* **1989**, 89, 863-927.
14. Peterson, D. J. A Carbonyl Olefination Reaction Using Silyl-Substituted Organometallic Compounds. *J. Org. Chem.* **1967**, 33, 2.
15. Nishio, T. Direct Conversion of Alcohols into Thiols. *J. Chem. Soc.* **1993**, 10, 1113-1117.
16. Märkl, G.; Aschenbrenner, N.; Baur, A.; Rastorfer, C.; Kreitmeier, P. Synthese von Polymethintetrathiafulvalenen durch Dimerisierung von ω -(1,3-Dithiol-2-yliden)polyenalen mit dem Lawesson-Reagens: Carotinoide und supracarotinoide Tetrathiafulvalene. *Helv. Chim. Acta.* **2003**, 86, 2589-2609.
17. Kayukova, L. A.; Praliyev, K. D.; Gut'yar, V. G.; Baitursynova, G. P. Modification of Organic Compounds with Lawesson's Reagent. *Russ. J. Org. Chem.* **2015**, 51, 148-160.
18. McMurry, J. E. Carbonyl-Coupling Reactions Using Low-Valent Titanium. *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1513-1524.
19. Dams, R.; Malinowski, M.; Westdorp, I.; Geise, H. Y. On the Mechanism of the Titanium-Induced Reductive Coupling of Ketones of Olefins. *J. Org. Chem.* **1982**, 47, 2.
20. Astruc, D. The metathesis reactions: from a historical perspective to recent developments. *New J. Chem.* **2005**, 29, 42-56.
21. Kekišev, O.; Kaljurand, I.; Toom, L.; Lenoir, D.; Burk, P.; Järv, J. Effect of strain on gas-phase basicity of (E)-1-methyl-2-(1-methyl-2-adamantylidene)adamantane. *J. Phys Org Chem.* Avaldamiseks vastu võetud, alates 27.03.2015 saadaval veebist,

<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/poc.3435/abstract;jsessionid=A5BBDF71FFD887EE89A54DF78DFA3C1C.f03t04>

22. Kekišev, O. Synthesis and gas-phase basicity measurements of E-(1-methyl-2-adamantylidene)-1-methyladamantane. Magistritöö, Tartu Ülikool, 2013.
23. Liebman, J. F.; Greenberg, A. A Survey of Strained Organic Molecules. *Chem. Rev.* **1976**, 76, 311-365.
24. Brunetti, F. G.; Gong, X.; Tong, M.; Heeger, A. J.; Wudl, F. Strain and Hückel Aromaticity: Driving Forces for a Promising New Generation of Electron Acceptors in Organic Electronics. *Angew. Chem.-Ger. Edit.* **2010**, 49, 532-536.
25. Ballester, M.; Castaner, J.; Riera, J. De la Fuente; Camps, M. Reductive Dimerizations of Perchlorofluorene. Synthesis of an Overcrowded, Twisted Ethylene. *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 2287-2292.
26. Franzen, V.; Joschek, H. Zum Radikalcharakter des Bis-dibenzo[a.i]fluorenylidens. *Eur. J. Org. Chem.* **1961**, 648, 63-68.
27. Debets, M. F.; van Berkel, S. S.; Dommerholt, J.; Dirks, A. J.; Rutjes, F. P. J. R.; van Delft, F. L. Bioconjugation with Strained Alkenes and Alkynes. *Accounts Chem. Res.* **2011**, 44, 805-815.
28. *Handbook of Chemistry and Physics*, 76th ed.; Lide, D. R., Ed.; CRC Press: New York, USA, 1995.
29. Bergmann, E. D.; Fisher, E.; Jaffe, J. H. Exalted Distortion Polarizations of Some Colored Hydrocarbons. *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 3230-3233.

Synthesis of bis-di-bensofluorenylidene

Eliise Tammekivi

Summary

In the present work an overview of methods for alkene synthesis was made and reactions of preparing strained alkenes were discussed. Explanations were given why some alkenes are strained and which reactions can be carried out in milder conditions thanks to such alkenes. The target compound of the synthesis – bis-dibensofluorenylidene - was described based on literature as a sterically hindered alkene which could possibly be a stable biradical.

As a result of this work three-step synthesis was carried out. Its first step (di-1-naphthylketone by Grignard reaction) had the best yield (53%) as a result of a few adjustments. The last two steps needed a lot of modifications, because they were more problematic. The yield of the second step (chlorination of di-1-naphthylketone to 13,13-dichloro-dibensofluorene) was improved to 30%, but the synthesis was not reproducible. Because of that, alternative conditions were developed for the synthesis but with a lower yield of 22%.

The third step (the reduction and dimerisation of 13,13-dichloro-dibensofluorene to bis-di-bensofluorenylidene) was achieved according to the instruction. However, it did not include a description for purification of the dark green reaction mixture and it was decided to use a silica gel filled column for chromatographic purification, followed by recrystallization. There were problems with the solubility of product compounds and decomposition of the compound due to instability is possible. A suitable way for purifying the mixture of the products still needs to be developed.

The experimental and computational values of paramagnetism for studied compound do not coincide. Hence, it is believed that the experimental values found in literature do not correspond to pure bis-di-bensofluorenylidene. Because of that it is necessary to further improve the synthesis, so that the pure product could be isolated and studied.

Lisad

Lisa 1. Pildid produktidest



Joonis 36 Vasakul pildil puhastatud di-1-naftüülketoon, paremal pildil sünteesil **19** saadud tumeroheline reaktsioonisegu

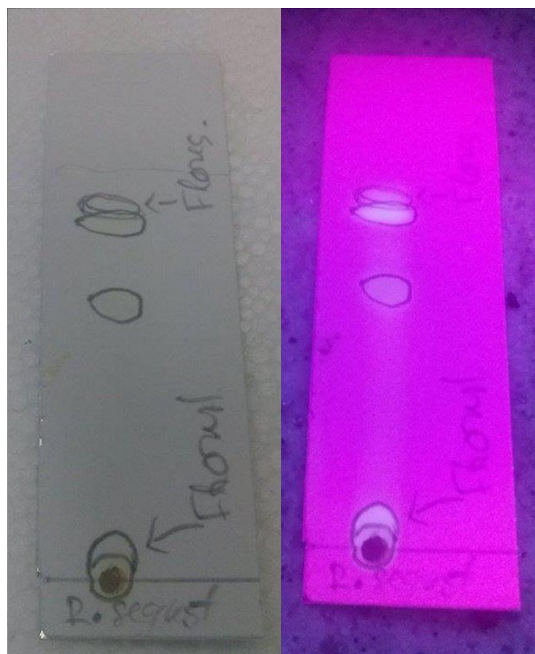


Joonis 37 Sünteesil **19** puhastamisel saadud roheline (vasakul) ja punane (paremal) sade

Lisa 2. Pildid eraldamistest

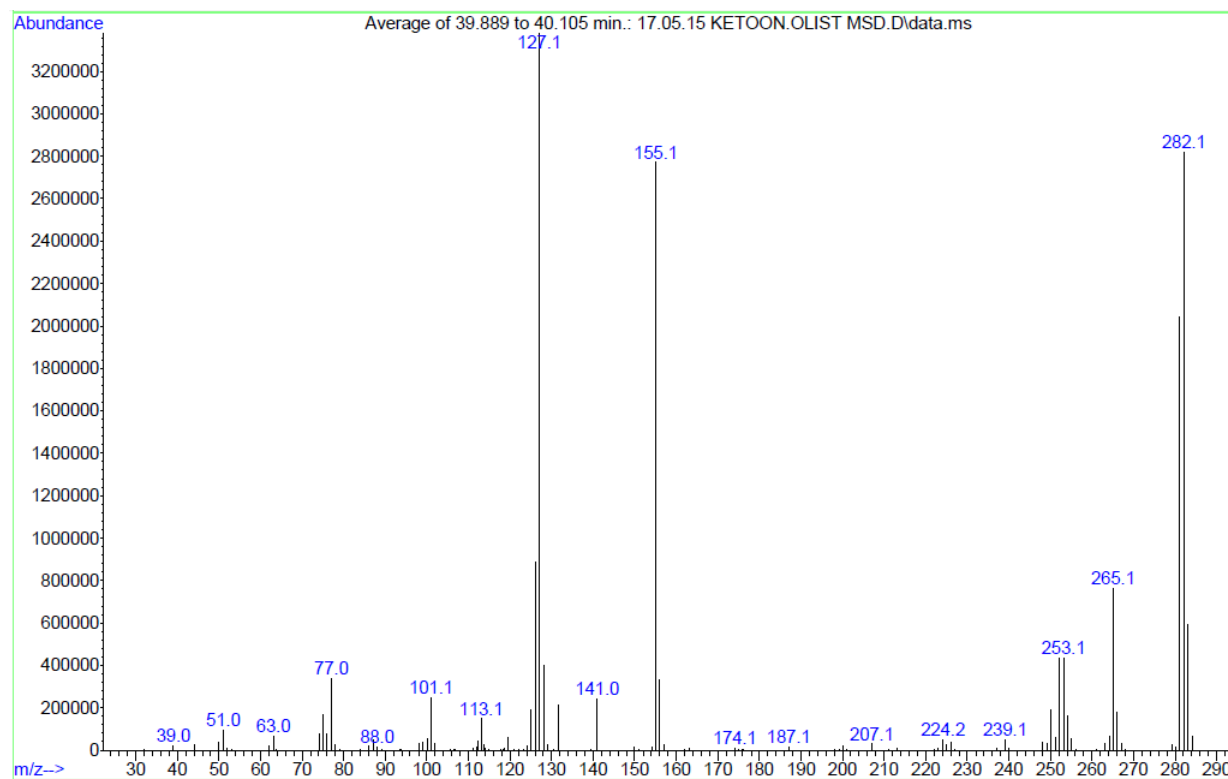
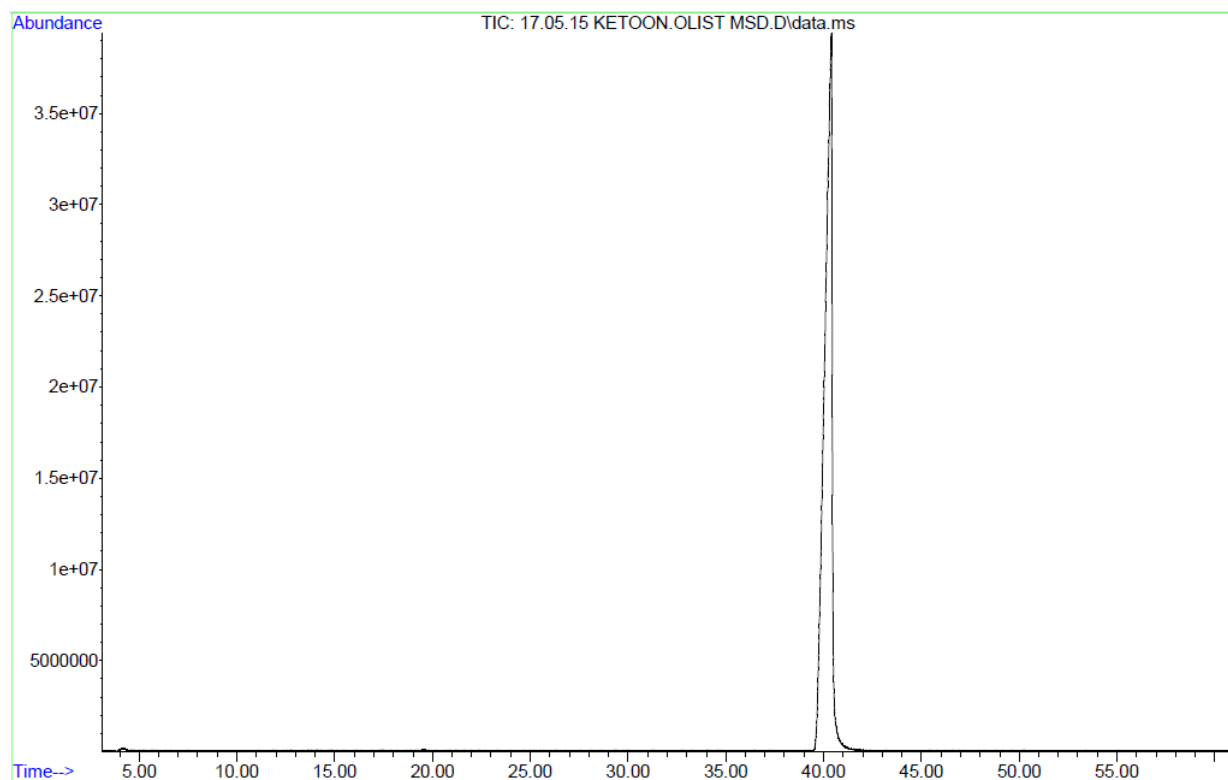


Joonis 38 Sünteesil 19 tehtud pildid kolonnis puhastamisest

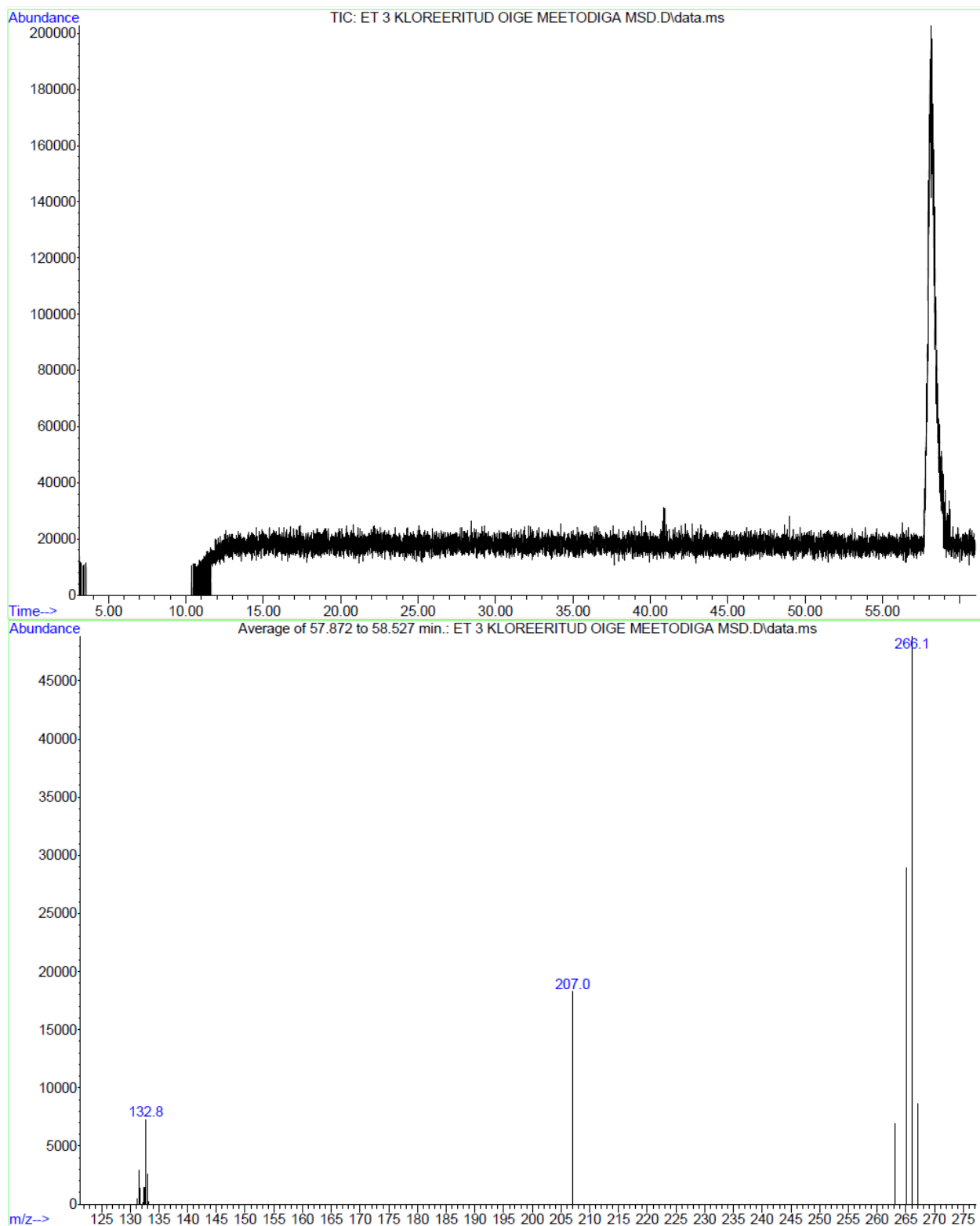


Joonis 39 Sünteesil 20 saadud produktide segu elueeritud petrooleeteri ja dietüüleetri 4:1 seguga. Paremal plaat UV-valguse all (365 nm)

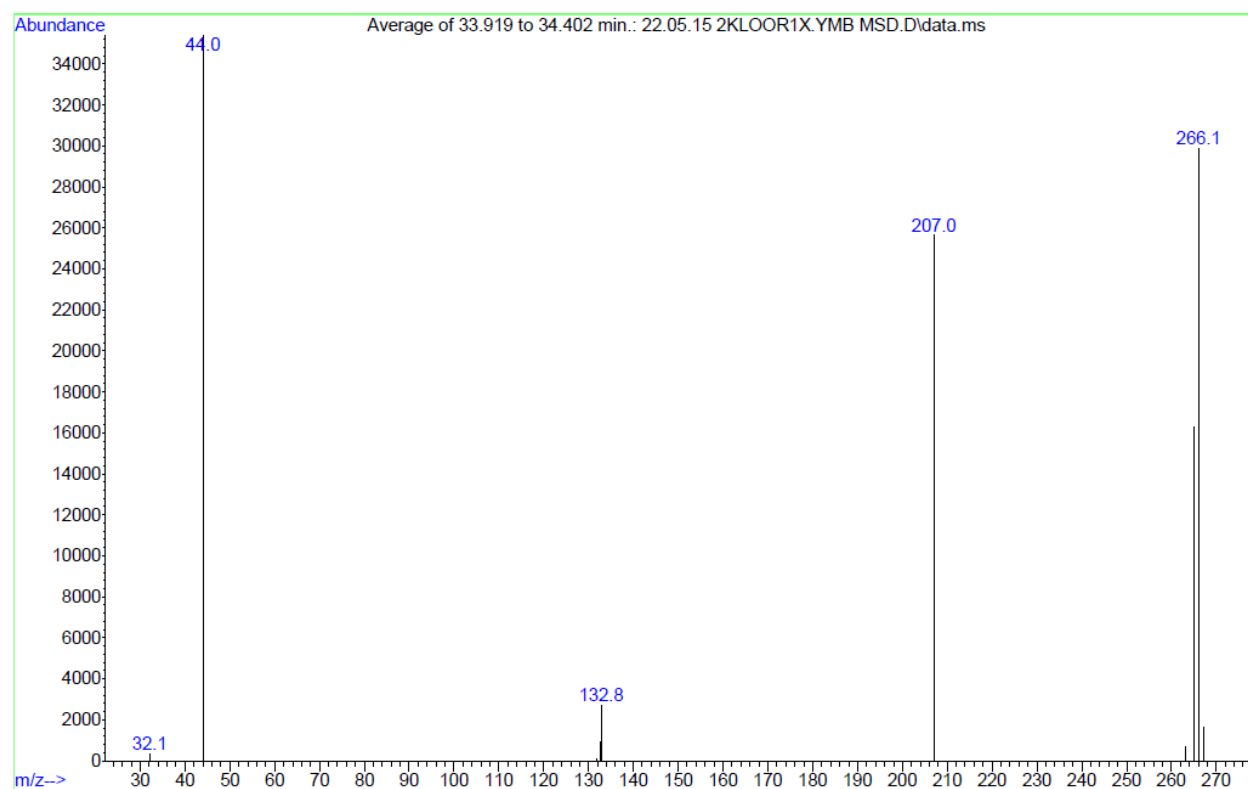
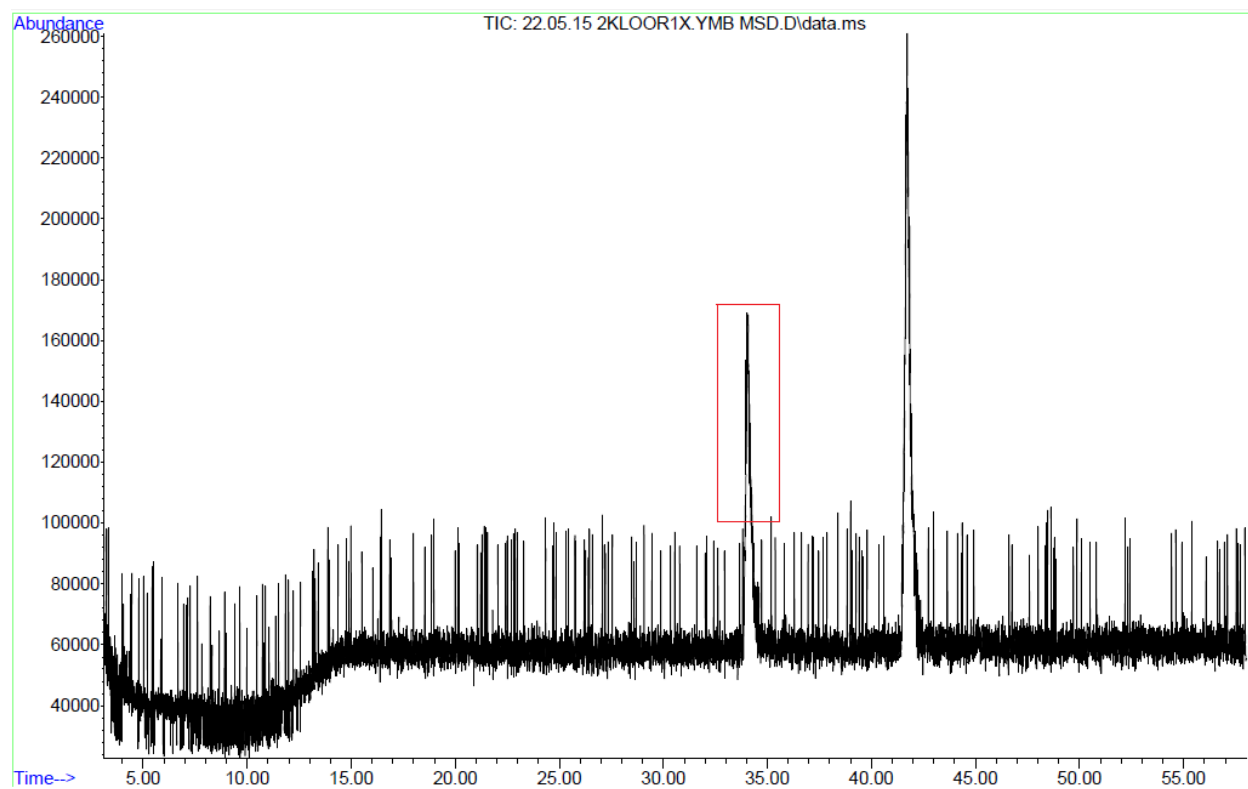
Lisa 3. GC-MS kromatogramm



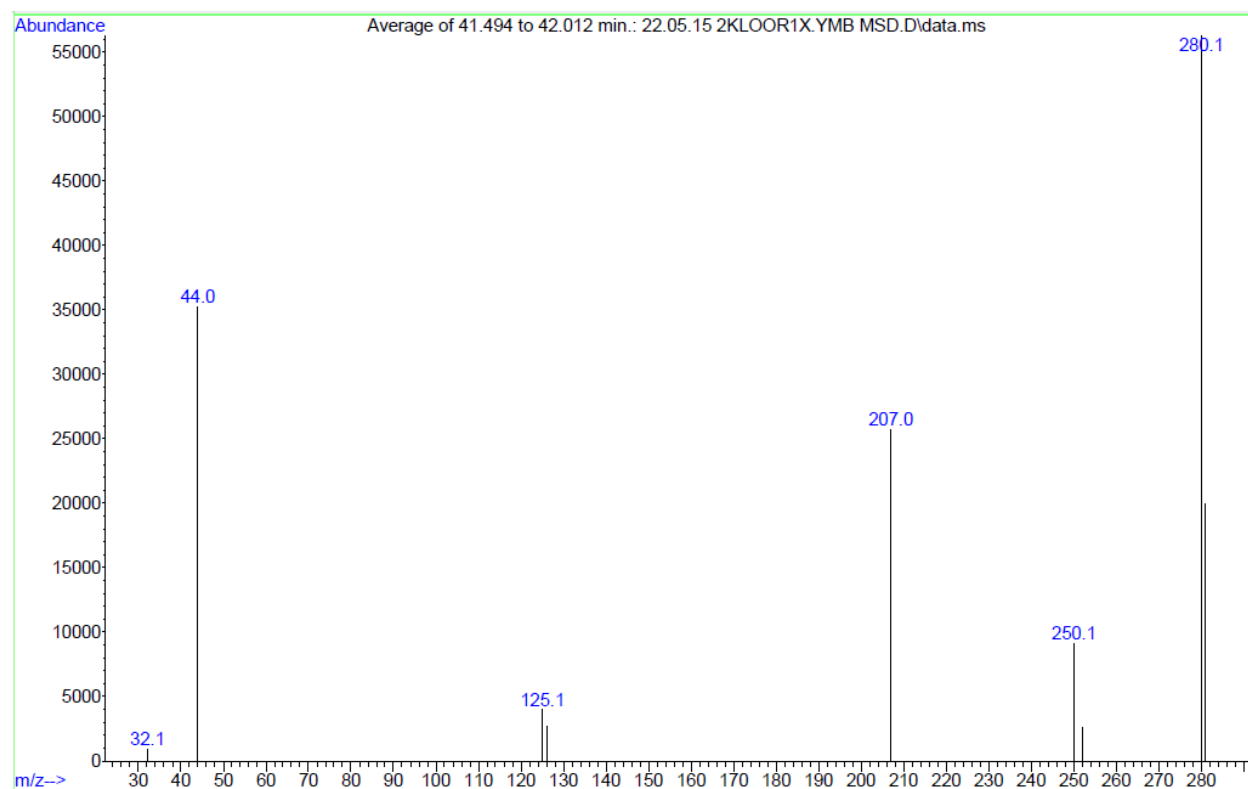
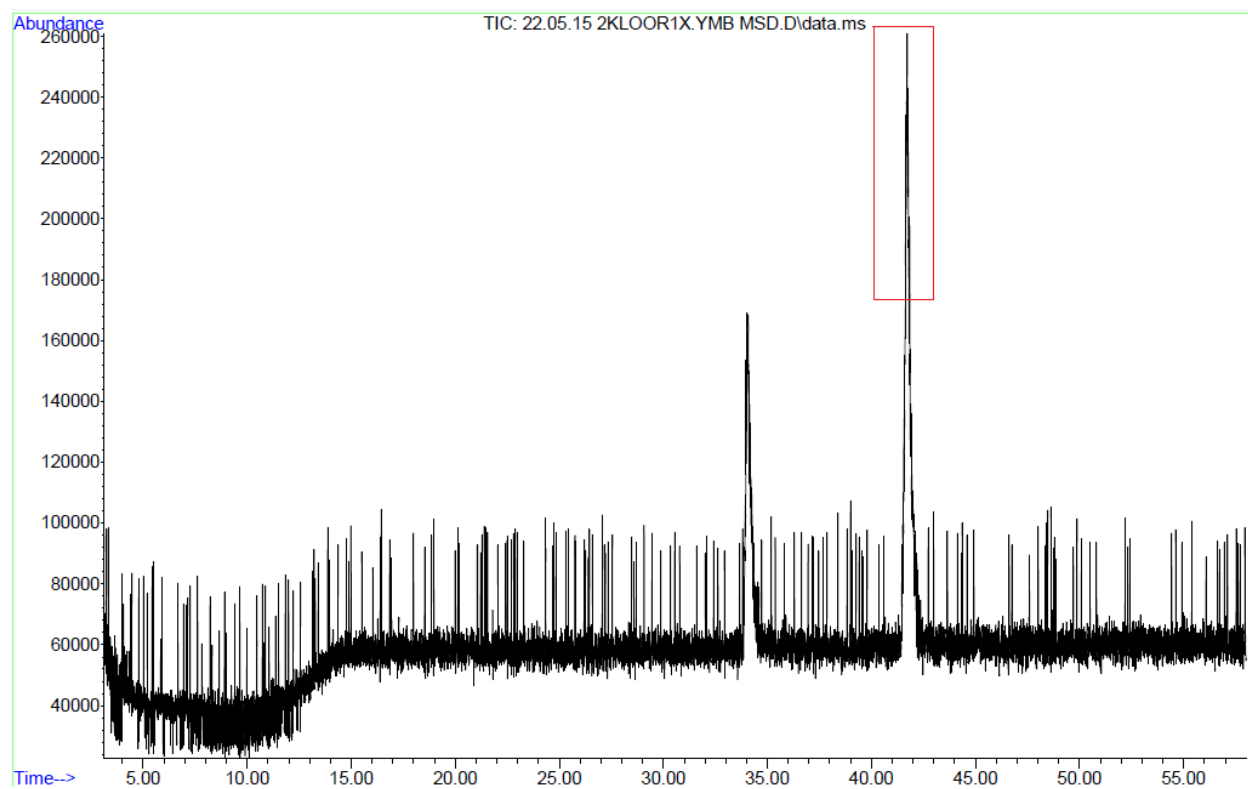
Joonis 40 Esimese etapi sünteesi **6** produkt (di-1-naftüülketoon)



Joonis 41 Teise etapi sünteesi **7** produkt (13,13-dikloro-dibensofluoreen)

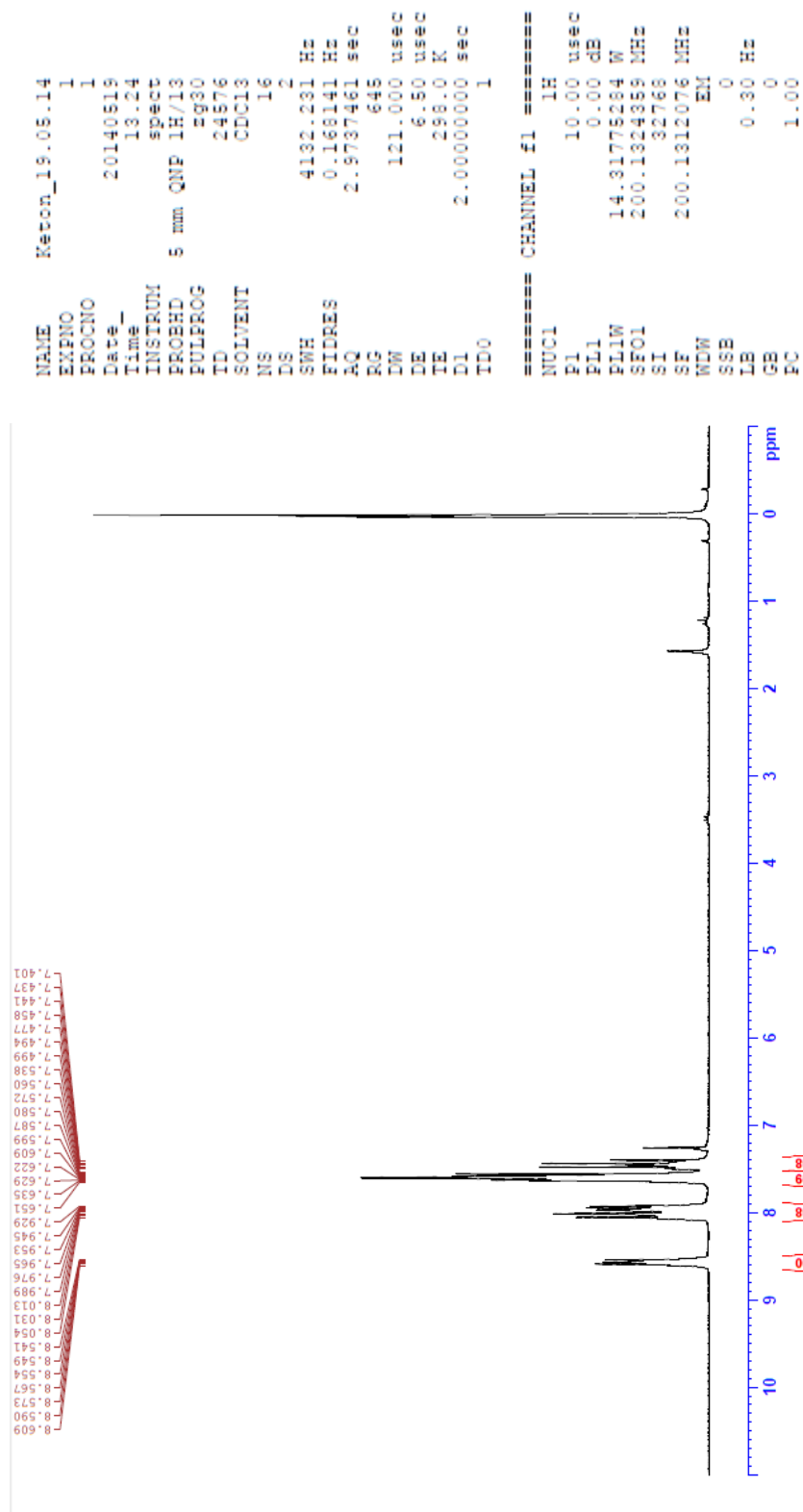


Joonis 42 Sünteesil **20** saadud kahe ühendi segu (13,13-dikloro-dibensofluoreen)

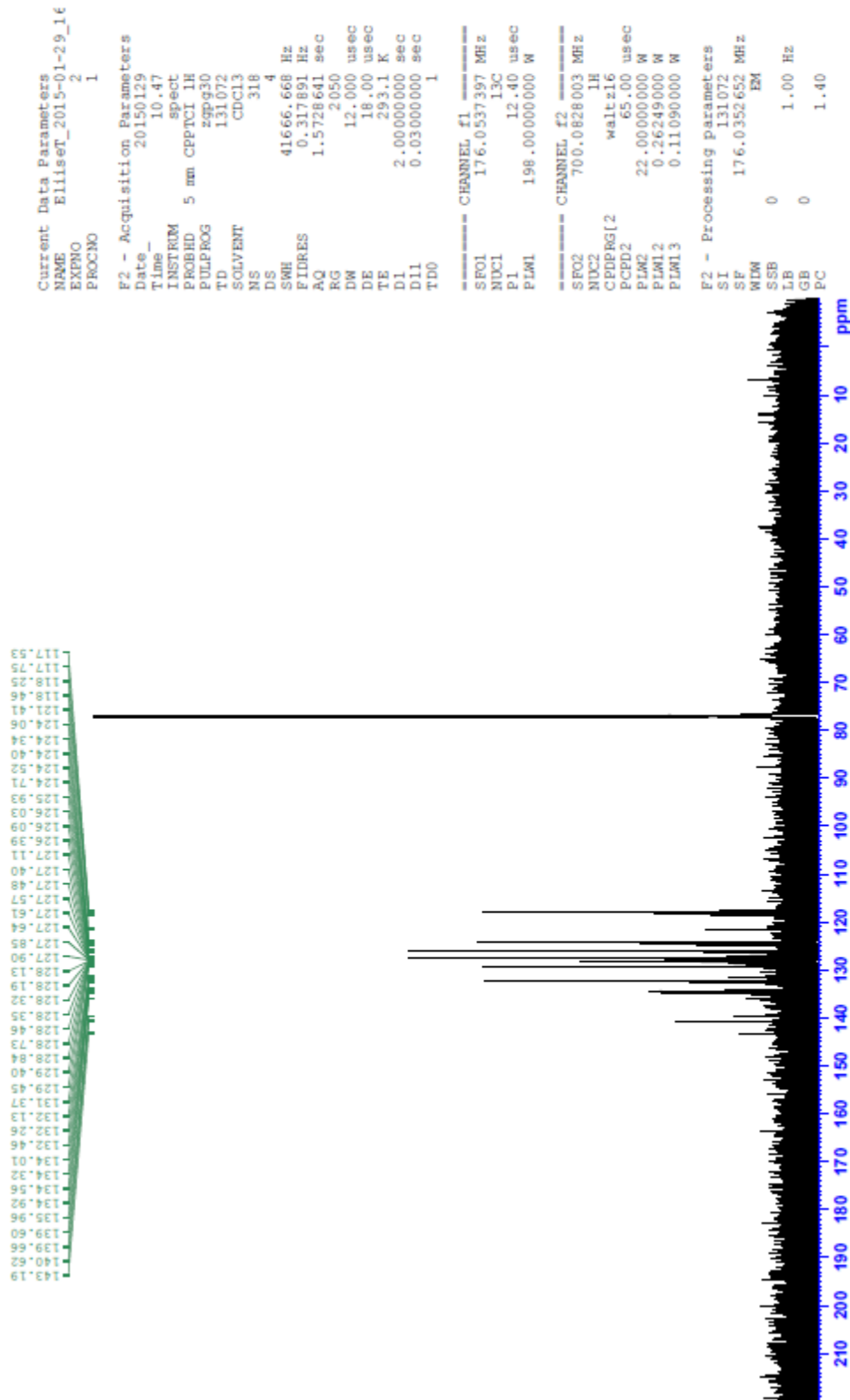


Joonis 43 Sünteesil **20** saadud kahe ühendi segu (di-bensofluorenoon)

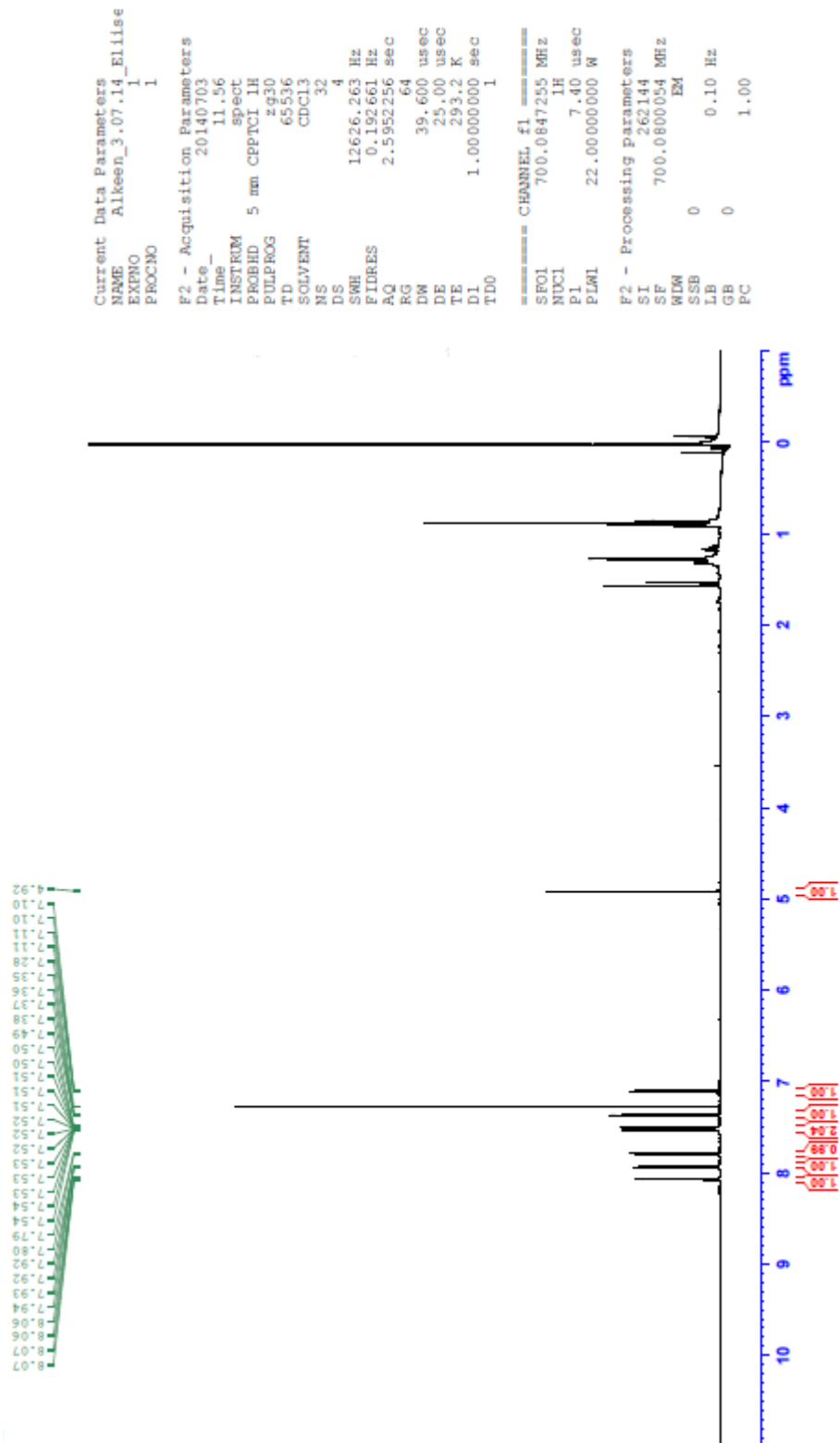
Lisa 4. TMR spektrid



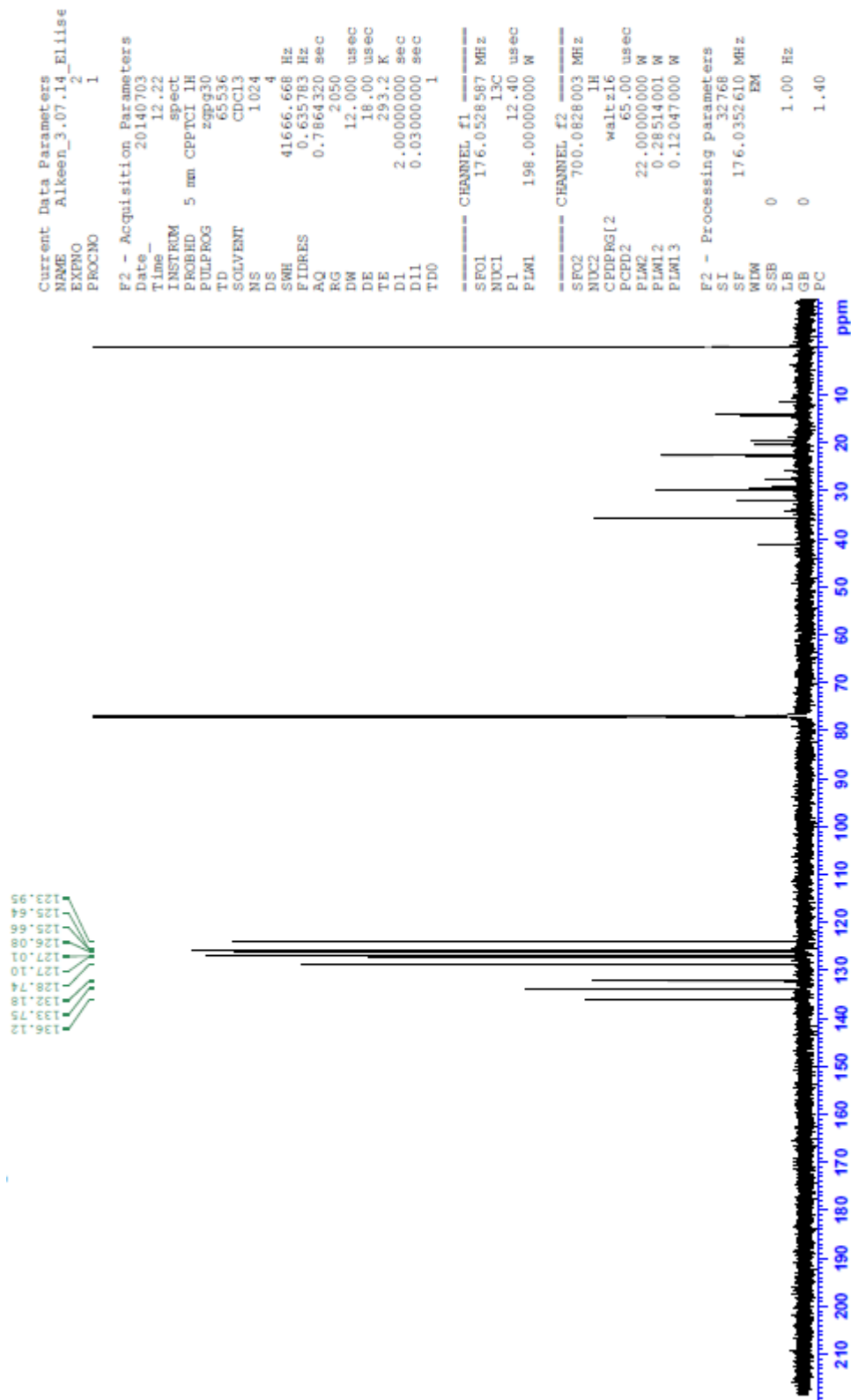
Joonis 44 Esimese etapi sünteesi **2** produkt (di-1-naftüülketoon). ^1H TMR spekter



Joonis 45 Esimese etapi sünteesi **2** produkt (di-1-naftüülketoon). ^{13}C TMR spekter

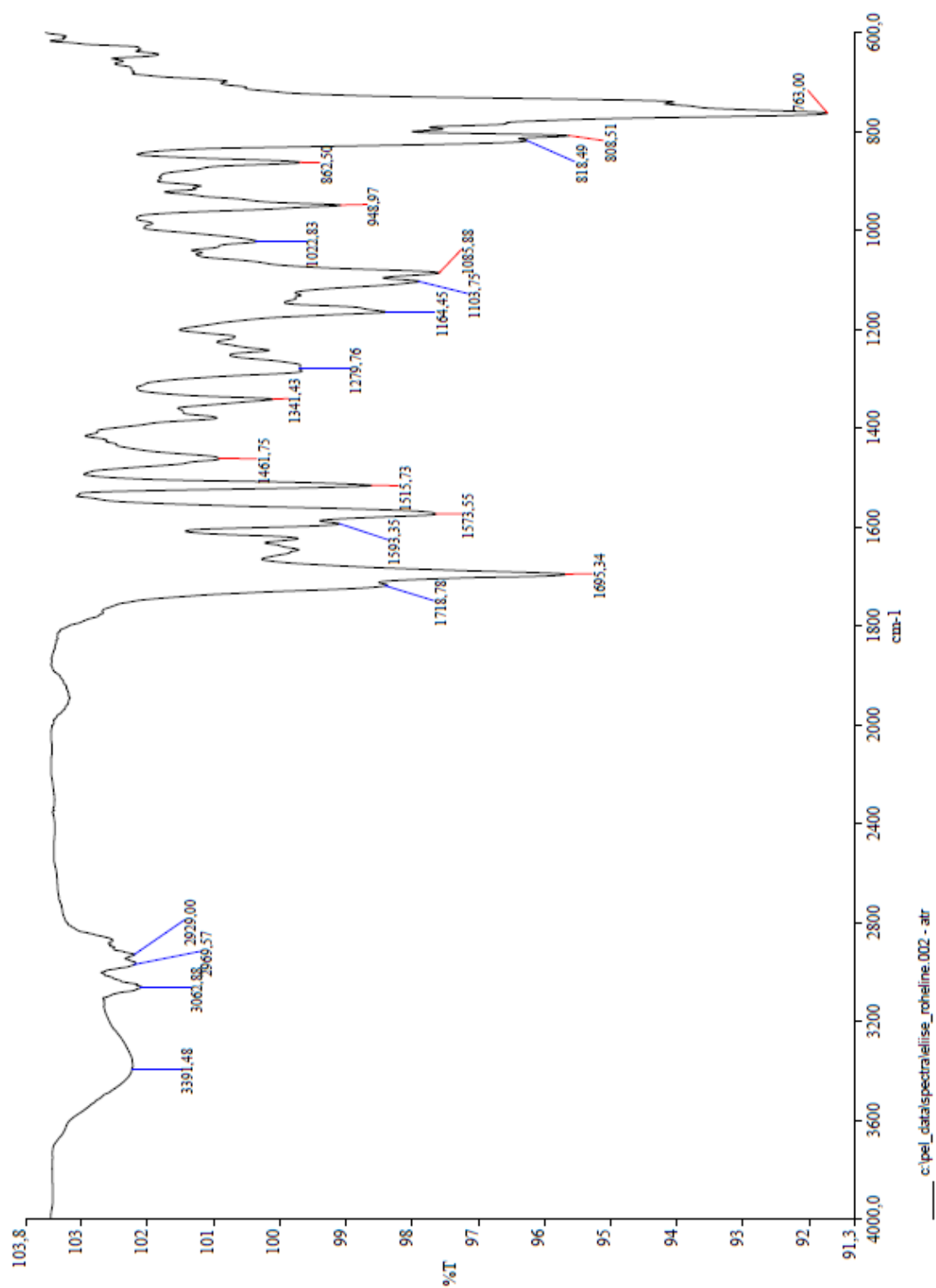


Joonis 46 Esimese McMurry reaktsiooni produkt. ¹H TMR spekter

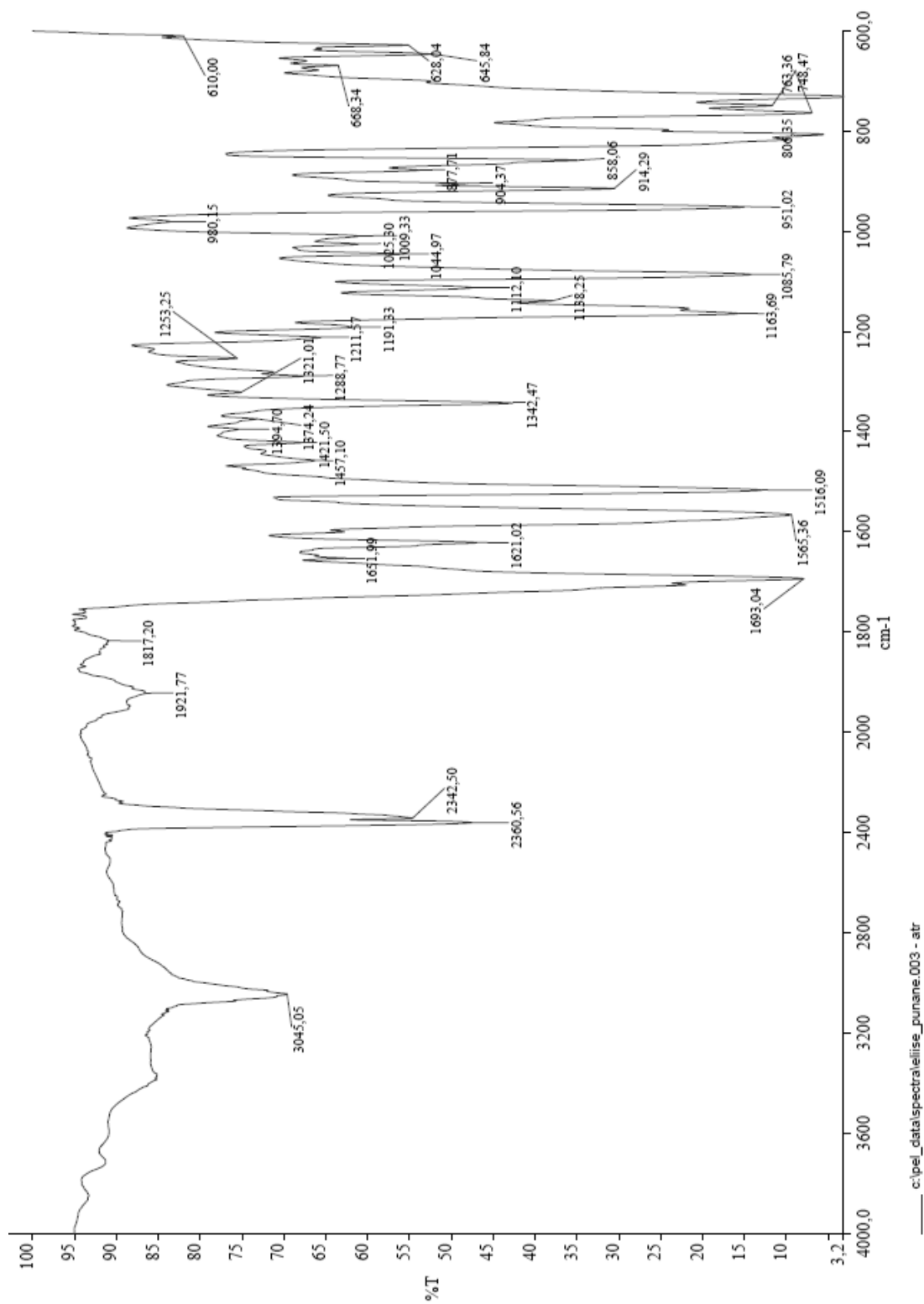


Joonis 47 Esimese McMurry reaktsiooni produkt. ^{13}C TMR spekter

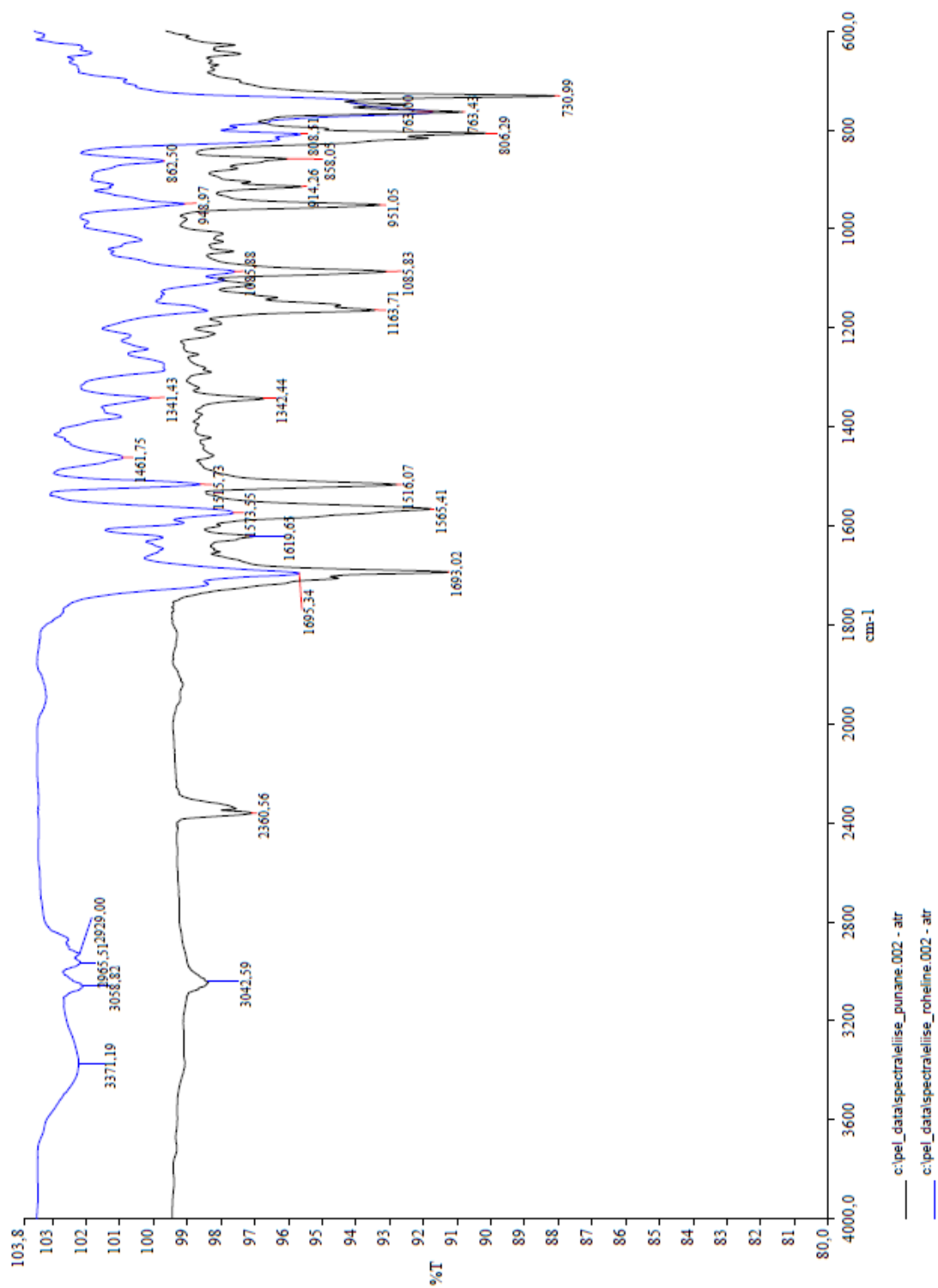
Lisa 5. IR spektrid



Joonis 48 Sünteesis 19 saadud roheline tahkise IR spekter



Joonis 49 Sünteesis **19** saadud punase tahkise IR spekter



Joonis 50 Rohelise ja punase tahkiste võrdlus (kõrgemate läbilaskvuste juures roheline tahkise väärtused)

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Eliise Tammekivi,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose „Bis-di-bensofluoreenülideeni süntees“,

mille juhendaja on Ott Kekišev,

- 1.1.reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;
- 1.2.üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, **28.05.2015**